



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SROVNÁNÍ KVANTITATIVNÍHO MĚŘENÍ OCELOVÝCH STANDARDŮ DVOUPULZNÍ A JEDNOPULZNÍ LIBS

COMPARISON OF QUANTITATIVE LIBS ANALYSIS OF STEEL STANDARDS UTILIZING
SINGLE-PULSE AND DOUBLE-PULSE LIBS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. PAVEL POŘÍZKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

DOC. ING. JOZEF KAISER, PH.D.

BRNO 2010

Abstrakt

V této diplomové práci je diskutován rozdíl mezi jednopulzní (Single Pulse) a dvoupulzní (Double Pulse) metodou spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu (LIBS). Je zde pojednáno o časovém vývoji parametrů (hustota elektronů, teplota plazmatu, hustota iontů, resp. atomů jednotlivých prvků) laserem indukovaného mikroplazmatu (LIP). Současně jsou uvedeny metody pro stanovení hodnot jednotlivých parametrů plazmatu (Boltzmannova rovnice, Saha-Boltzmannova rovnice). Lokální termodynamická rovnováha (LTE), která je nezbytnou podmínkou pro zavedení dříve zmíněných metod výpočtu jednotlivých parametrů, je v této práci podpořena teoretickými úvahami. Diplomová práce rovněž obsahuje experimentální nastavení jednotlivých komponent laserové sestavy a způsob optimalizace. Uvedené teoretické přednosti metody DP LIBS jsou demonstrovány na výsledcích experimentálních měření ocelových standardů.

Klíčová slova

LIBS, DP LIBS, plazma, optimalizace, LTE

Abstract

In this diploma thesis the differences between single pulse and double pulse laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) methods are discussed. The time evolution of laser induced plasma (LIP) parameters, such electron density, plasma temperature, density of ions and atoms is shown. Selected methods for evaluation of plasma parameters (Boltzmann equation, Saha-Boltzmann equation etc.) are also stated. The theoretical bases of local thermodynamic equilibrium (LTE), which is necessary condition for using of previously stated methods for computation of plasma parameters, are discussed. Diploma thesis also contains the description of each component of our LIBS experimental set up and the way of their optimization. Presented theoretical advantages of DP LIBS method are demonstrated on results of experimental measurements of steel standards.

Key words

LIBS, DP LIBS, plasma, optimization, LTE

Bibliografická citace

POŘÍZKA, P.: *Srovnání kvantitativního měření ocelových standardů dvoupulzní a jednopulzní LIBS*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 42 stran. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a všechny použité zdroje jsem korektně a úplně citoval.

.....
V Brně dne:

.....
Pavel Pořízka, Bc.

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Jozefu Kaiserovi, Ph.D. a Ing. Davidu Procházkovi a Ing. Radomíru Malinovi, Ph.D. za odbornou pomoc a vedení při psaní mé diplomové práce.

Obsah	1
Úvod	3
1.1. <u>Laserem indukované mikroplazma (LIP)</u>	<u>5</u>
1.1.1. <i>Boltzmannovo rozdělení</i>	6
1.1.2. <i>Lokální termodynamická rovnováha (LTE)</i>	7
1.1.3. <i>Optická tloušťka plazmatu</i>	8
1.2. <u>Časový vývoj parametrů LIP</u>	<u>9</u>
1.3. <u>Spektroskopie laserem indukovaného mikroplazmatu (LIBS)</u>	<u>11</u>
1.3.1. <i>Jednopulzní metoda (SP) LIBS</i>	11
1.3.2. <i>Dvoupulzní metoda (DP) LIBS</i>	13
1.4. <u>Vyhodnocování naměřených výsledků</u>	<u>20</u>
1.4.1. <i>Hustota elektronů</i>	21
1.4.2. <i>Teplota plazmatu</i>	22
1.4.3. <i>Kalibrační křivka</i>	24
2.1. <u>Aparatura LIBS</u>	<u>25</u>
2.2. <u>Optimalizace</u>	<u>27</u>
2.3. <u>Ocelové standardy</u>	<u>29</u>
2.4. <u>Experiment</u>	<u>30</u>
2.5. <u>Výsledky</u>	<u>32</u>
2.5.1. <i>Výpočet teploty plazmatu</i>	32
2.5.2. <i>Hustota elektronů</i>	34
2.5.3. <i>Stanovení platnosti LTE</i>	38
2.5.4. <i>Vykreslení kalibračních křivek</i>	39
Závěr	41
Literatura	43
Dodatek A: seznam obrázků a tabulek	46
Dodatek B: seznam použitých značek	48

Úvod

Z historického hlediska se znalost složení jednotlivých materiálů stává stále důležitější ve všech oborech lidského poznání (lékařství, archeologie, stavebnictví, strojírenství, atd.). Existuje několik metod, jak analyticky určit složení jednotlivých materiálů. Spektroskopické metody mohou využívat vyzařování atomů (respektive iontů) při přechodech z excitovaných hladin na hladiny nižší. K excitaci částic dochází především v plazmatu, které může být vytvořeno například elektrickým obloukem nebo dopadem laserového záření na vzorek.

Laser byl po svém vzniku v šedesátých letech použit pro generaci laserem indukovaného mikrop plazmatu (LIP), jehož analytickou aplikací je metoda spektroskopie laserem indukovaného mikrop plazmatu (LIBS). Vývoj plazmatu, respektive časová změna jeho jednotlivých parametrů, je předmětem studia již několik desetiletí [1, 2].

LIBS se v posledních dvou dekáдах dostává do popředí mezi ostatními analytickými metodami. Rozvoj této spektroskopické metody souvisí s vývojem laserových přístrojů a počítačové techniky. Nespornými výhodami LIBS jsou rychlost, jednoduchost, kvazinedestruktivita měřeného vzorku. LIBS nevyžaduje přípravu vzorku před experimentálním měřením.

LIBS není absolutní metoda. Vyžaduje standardní vzorky o známém složení pro srovnání a pozdější analýzu „neznámého“ vzorku. Emisní čáry z těchto standardů jsou použity k sestavení kalibračních křivek [4], z jejichž znalosti můžeme určit procentuální zastoupení určitého prvku ve vzorku o neznámém složení.

Pro kvantitativní analýzu platí, že před měřením experimentu je nutné znát alespoň orientačně složení vzorku. Složení vzorku není nutné znát např. pro určení 2D rozložení určitého prvku ve vzorku, tzv. mapování.

V kapitolách teoretické části jsou postupně popsány termodynamické základy určené pro popis chování jednotlivých částic v plazmatu vznik laserem indukovaného mikrop plazmatu a vývoj jednotlivých parametrů. Následně je teoreticky diskutován rozdíl mezi technikami jednopulzní (SP LIBS) a dvoupulzní (DP LIBS) spektroskopie laserem indukovaného mikrop plazmatu. Nakonec je ukázán způsob jakým je možné počítat jednotlivé parametry plazmatu (teplota a hustota elektronů).

V praktické části je přehledně popsána aparatura LIBS, nastavení jednotlivých součástí laserové sestavy a jejich vzájemná optimalizace. Je uveden způsob, jakým je proveden experiment pro srovnání jednotlivých metod LIBS.

Cílem této práce je porovnat výsledky měření ocelových standardů, tedy vzorků se známým složením, získaných použitím techniky SP a DP LIBS. Z naměřených výsledků by měla být zřejmá výhoda použití dvoupulzní techniky spektroskopie laserem indukovaného mikrop plazmatu.

1.1. Laserem indukované mikroplazma (LIP)

LIP je vytvářen vysokovýkonným laserem, jehož paprsek o intenzitě v řádech jednotek $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ je fokusován na povrch vzorku (v této práci budeme výhradně diskutovat pevné látky). Dochází k ablaci materiálu; tj. zahřívání povrchu zkoumaného vzorku v místě dopadu laserového svazku, tavení, odpařování, atomizaci. Prahová energie, při které dochází k ablaci a vytvoření svítícího plazmatu, závisí na materiálu, jeho morfologii, stejně jako na vlnové délce laseru a délce pulzu.

Odpaří se malý objem povrchu, typickou velikost ablačních kráterů můžeme vidět na obr. 11. Následnou ionizací ablatovaných atomů vzniká svítící plazma, jehož parametry se s časem rychle mění. Plazma samozřejmě nevzniká pouze z ablatovaného materiálu vzorku, ale i z prostředí, které vzorek obklopuje.

V jednotlivých oblastech plazmatu můžeme uvažovat různě velké elektrické pole, čehož je důsledek Starkův jev. Vlivem Starkova jevu, tedy existencí lokálních různě velkých elektrických polí v plazmatu, dochází ke štěpení spektrálních čar. Tohoto jevu budeme následně využívat pro určování hustoty elektronů v plazmatu.

Elektrony excitovaných částic v plazmatu přecházejí na nižší energetické hladiny a vyzařují elektromagnetické záření, které zaznamenáváme, o hodnotě vlnové délky charakteristické pro každý prvek. Zaznamenané záření vyhodnocujeme podle zavedených postupů, viz kapitola 1.4., jejichž podmínky platnosti jsou LTE a opticky tenká plazma. Důležitou součástí těchto výpočtů je i statistická suma, která vychází z platnosti Boltzmannova rozdělení částic plazmatu [7, 17]. Mluvíme tedy o metodě LIBS, která je časově rozlišenou spektroskopií LIP [1, 2, 3, 7, 10], tímto pojmem rozumíme závislost intenzity jednotlivých spektrálních čar na stádiu vývoje plazmatu, viz obr. 1, 2.

1.1.1. Boltzmannovo rozdělení

Předpokládejme, že v plazmatu se jednotlivé částice nacházejí v diskretních energetických hladinách, přičemž se jednotlivé částice řídí Boltzmannovým rozdělením. Mějme počet částic příslušejících i -té energetické hladině n_i . Celkový počet částic N je dán:

$$N = \sum_i n_i, \quad (1.1)$$

kde populace jednotlivých hladin jsou dány:

$$n_i = g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.2)$$

k je Boltzmannova konstanta, T je teplota plazmatu, g_i je koeficient degenerace, číslo udávající kolik různých stavů přísluší stejné energii [33, 34].

Pravděpodobnost P_i , že částice se nachází v i -té hladině je:

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.3)$$

$$U(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.4)$$

$U(T)$ je statistická suma neboli partiční funkce, udávající celkový počet stavů systému dostupných za dané teploty [1, 2].

1.1.2. Lokální termodynamická rovnováha (LTE)

V termodynamice popisujeme chování a změny uvnitř systému a mezi systémem a okolím pomocí parametrů jako jsou teplota a počet částic. Pokud jsou tyto parametry homogenní v celém systému, potom můžeme mluvit o globální termodynamické rovnováze (GTE). Pod pojmem lokální termodynamická rovnováha (LTE) si představíme, že tyto parametry se mění v čase i prostoru, ale jejich změna je tak pomalá, že v jakémkoli bodě a jeho okolí můžeme uvažovat termodynamickou rovnováhu [1].

U plazmatu, termodynamického systému s vysokou hustotou částic, se předpokládá lokální termodynamická rovnováha. V těchto systémech vždy existuje tok energie jako důsledek gradientu teploty, jelikož teplota plazmatu se mění a obecně je nejvyšší v centru plazmatu [2, 7, 9].

Volné elektrony jsou přítomny při většině procesů v plazmatu a jejich rychlost je dána Maxwellovou-Boltzmannovou distribucí, která úzce souvisí s jejich teplotou. Nejdůležitějším předpokladem je, že hustota volných elektronů je dostatečně vysoká a počet srážek převyšuje počet zářivých přechodů částic [1, 9, 16].

Abychom mohli uvažovat, že v daném čase a daném místě plazma vykazuje LTE, je postačující splnění následujícího kritéria:

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} T_e^{1/2} (E_j - E_i)^3, \quad (1.5)$$

kde N_e je hustota elektronů (cm^{-3}), T_e je teplota elektronů (K), jejíž výpočet je uveden v odstavci. 1.4.2. Nejvyšší rozdíl energií je $E_1 - E_0$ v (eV), jelikož uvažujeme, že populace energetických hladin řádů vyšších než 2 je oproti populacím první a druhé energetické hladiny zanedbatelná [1, 2, 9, 10]. Přechod $E_1 - E_0$ je samozřejmě nejpravděpodobnější. Avšak při výpočtech se těchto čar musíme vyvarovat, jelikož jsou ovlivněny samoabsorpcí, viz odstavec 1.1.3.

Pokud je tato podmínka splněna, potom můžeme tvrdit, že rozdělení atomů v jednotlivých energetických hladinách se řídí Boltzmannovou distribucí a zároveň stupeň ionizace můžeme určit Sahovou rovnicí [9]. Dále můžeme uvažovat, že excitační teplota vycházející z Boltzmannovy rovnice a ionizační teplota vycházející ze Sahovy rovnice je rovna teplotě volných elektronů stanovené Maxwellovou-Boltzmannovou distribucí [7, 10, 18].

1.1.3. Optická tloušťka plazmatu

Další podmínka pro užití rovnic pro výpočet hodnot parametrů plazmatu vyžaduje užití emisních čar vyzářených z opticky tenkého plazmatu. Pokud tato podmínka není splněna, potom plazma není opticky tenké a dochází k samoabsorpci spektrálních čar, které jsou následně saturovány, a může dojít k nesprávným výpočtům elektronové hustoty a teploty plazmatu [7, 9, 10].

Samoabsorpce se nejvíce projevuje u emisních čar, které vzniknou při vyzáření po přechodu z libovolné excitované hladiny do základního stavu. V plazmatu uvažujeme nejvíce částic v základním stavu a proto je nejpravděpodobnější, že mohou absorbovat záření vzniklé z rezonančního přechodu. Je samozřejmé, že samoabsorpce ovlivňuje i emisní čáry vzniklé při vyzáření z jiného než rezonančního přechodu. Je možné tuto samoabsorpci zanedbat, jelikož zásadně neovlivňuje samotné emisní čáry ani následné výpočty.

Z výpočtu parametrů plazmatu tedy musíme vyřadit emisní čáry vyzářené částicemi při přechodu z excitovaného stavu do základního stavu, tedy rezonanční emisní čáry. Předpokládáme, že dochází pouze k emisi záření plazmatem a ne k jeho absorpci. Tímto způsobem snížíme zkreslení výsledků numerických výpočtů parametrů plazmatu samoabsorpcí [6].

Znalost teploty plazmatu a elektronové hustoty není dostačující pro popis intenzity a samoabsorpce emisních čar spektra LIP, jelikož tyto parametry jsou ovlivněny počtem emitujících částic [4, 10, 22, 23, 24]. Tím máme na mysli, že počet elektronů sestupujících z vyšších energetických hladin a následně vyzařujících specifické záření není roven celkovému počtu elektronů v plazmatu.

Kvantitativní analýza je založena na znalosti funkce $S_X = f(c_X)$, která vyjadřuje závislost intenzity zobrazovaného signálu pro danou vlnovou délku, na které prvek vyzařuje, na koncentraci zkoumaného prvku X [4]:

$$c_X \Rightarrow N_X \Rightarrow N_X^* \Rightarrow J \Rightarrow Q \Rightarrow I_X \Rightarrow S_X, \quad (1.6)$$

kde c_X je koncentrace zkoumaného prvku X ve vzorku,

N_X je počet atomů prvku X v plazmatu,

N_X^* je počet atomů prvku X v excitovaném stavu,

J je celková intenzita od spektrálních čar,

Q je část celkové intenzity vstupující do spektroskopu,

I_X je intenzita spektrální čáry prvku X na určité vlnové délce,

S_X je intenzita signálu registrovaného na detektoru spektroskopu.

1.2. Časový vývoj parametrů LIP

Plazma, které vzniká dopadem nanosekundového laserového svazku, a jeho parametry se s časem rychle mění. Celková doba života LIP je v řádech několika mikrosekund. Dopadem fokusovaného paprsku vysokovýkonného laseru dojde k odpaření malého objemu látky z povrchu. Dochází k ionizaci a vytvoření plazmatu s hustotou částic $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, které se prudce ohřívá na 6000 až 20000 K, viz obr. 6a, 7. Oblast plazmatu s největší hustotou částic rychle expanduje prostředím ve směru kolmém na povrch vzorku.

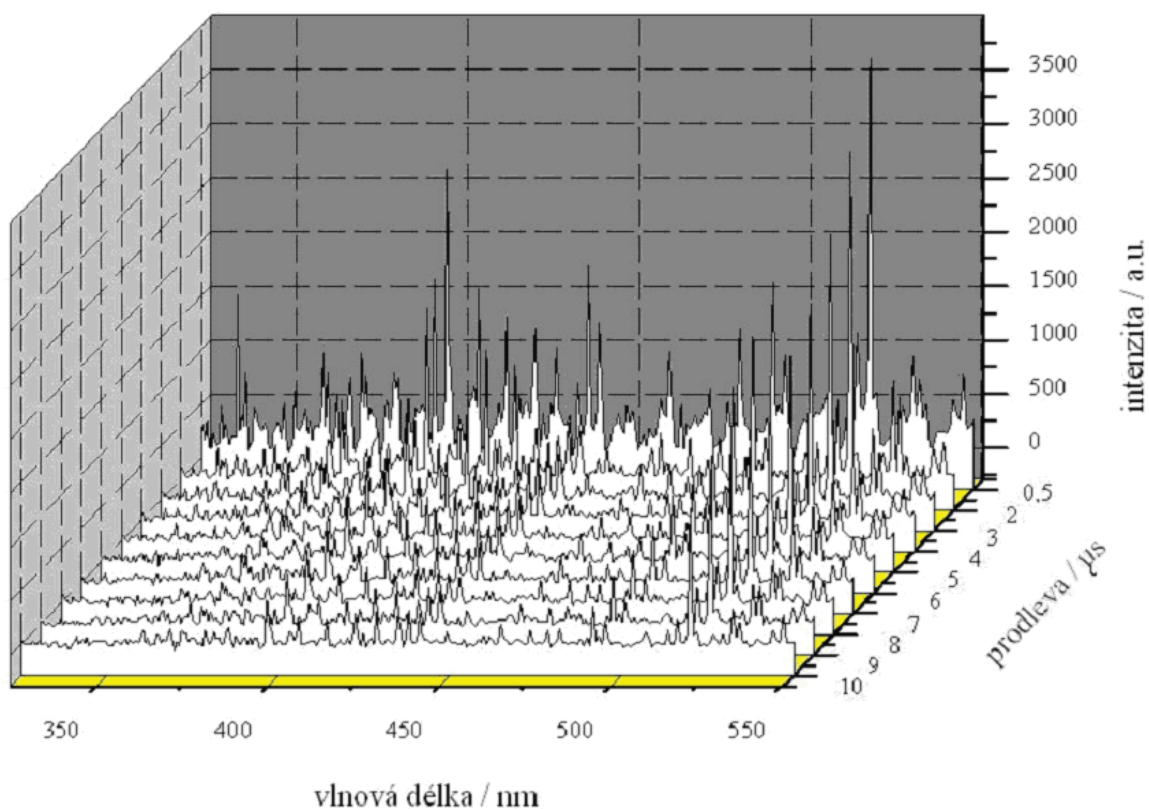
Při vyšší hustotě částic (řádově 10^{16}) dochází ke stínění plazmatem, tedy plazma není pro dopadající svazek nadále transparentní. Tento jev však závisí na vlnové délce laserového svazku, proto může nastávat stínění plazmatem pro různou hustotu částic. Vše nastane během několika prvních nanosekund při vzniku plazmatu, když na vzorek dopadá laserový paprsek.

Při SP LIBS se rozpínání plazmatu zastaví po několika stovkách nanosekund. Když se plazma rozpíná, tak koná práci proti vzduchu nebo jinému prostředí, kterým je obklopeno, čímž ztrácí svoji kinetickou energii. Při rozpínání plazmatu dochází k vytvoření vzduchové vrstvy jako obálky plazmatu.

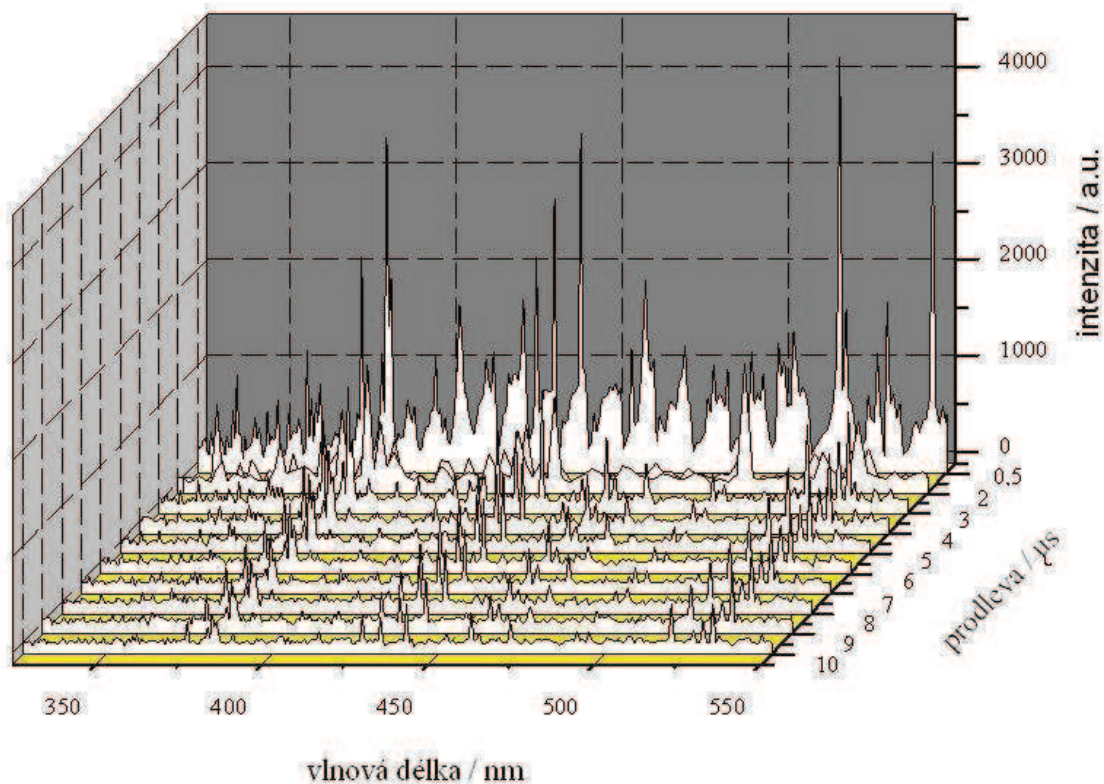
Po dopadu nanosekundového pulzu následuje časový interval (několik mikrosekund), ve kterém dochází k prudké změně teploty, plazma se ochlazuje. Dochází ke změně hustot iontů a atomů jednotlivých prvků. Jednotlivé ionty se rekombinují s elektrony. Hustota iontů respektive elektronů je vyšší na počátku, když plazma vzniká. Poté dochází k rekombinaci a vznikají atomy, které v pozdější fázi vývoje plazmatu převládají, viz obr. 6b a [7, 11, 12].

Na začátku vzniku plazmatu vidíme pouze kontinuální brzdné záření, které není použitelné pro spektroskopickou analýzu. Následně dochází k utlumení brzdného záření a jsou patrné iontové spektrální čáry vzniklé přechodem elektronů uvnitř ionizovaných částic z vyšších excitovaných hladin na hladiny nižší. Se snižováním teploty a hustoty elektronů a iontů, spojené s rekombinací, dochází ke snižování intenzity jednotlivých iontových emisních čar spektra. Tím se zvýrazní emisní čáry vzniklé přechodem elektronů uvnitř atomů. Intenzita emisních čar a teplota plazmatu závisí na velikosti energie dopadající laserového svazku. Viz obr. 1, 2.

O vývoji LIP je podrobněji pojednáno v [1, 2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13].



Obr. 1: Časový vývoj závislosti intenzity specifického záření vyzařovaného SP LIBS plazmatem. Naměřené v našich laboratorních podmínkách.



Obr. 2: Časový vývoj závislosti intenzity specifického záření vyzařovaného DP LIBS plazmatem. Naměřené v našich laboratorních podmínkách.

1.3. Spektroskopie laserem indukovaného mikrop plazmatu (LIBS)

1.3.1. *Jednopulzní metoda (SP) LIBS*

LIBS je v dnešní době rychle se vyvíjející metodou, která je oblíbena hlavně díky své rychlosti odezvy, přesnosti měření a jednoduché manipulaci se vzorkem. Pomocí LIBS jsme schopni přesně určit složení látky, jelikož detekční limity této metody jsou v ideálním případě v řádech až ppm (particles per milion). Bohužel toto tvrzení neplatí pro některé prvky, pro které tato metoda zatím zcela nefunguje nebo pro ně nejsou dostatečně nízké detekční limity. Obsáhlejší popis je k nalezení v [5, 14].

Sestava SP LIBS, na které provádíme experimenty v naší laboratoři, je znázorněna na obr. 3. Používáme pouze laser Quantel Brilliant b pro ablaci materiálu z povrchu vzorku.

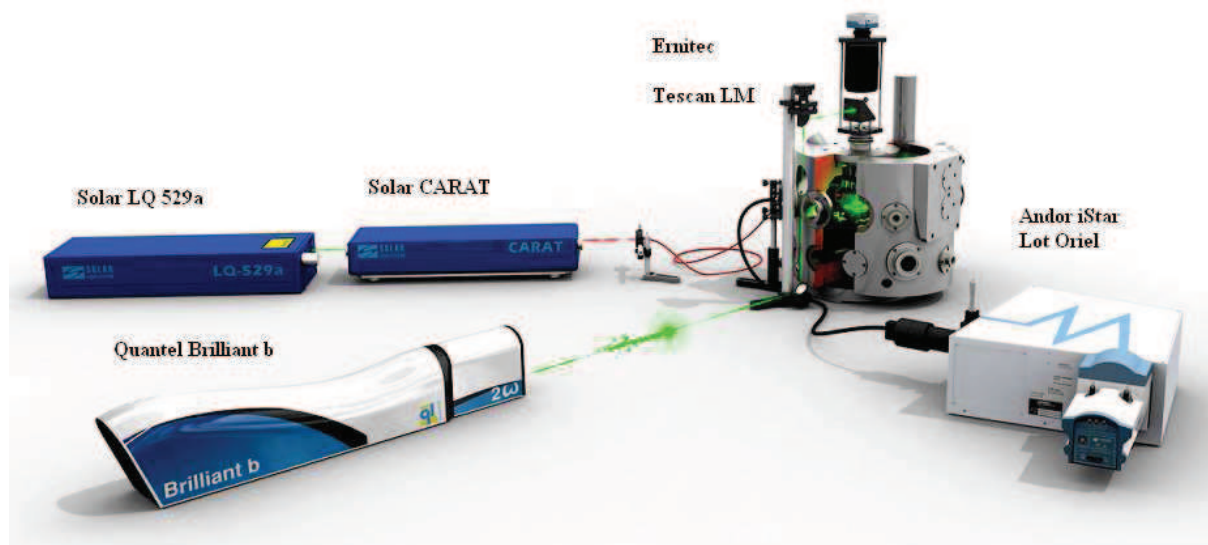
LIBS + LIFS

Plazma SP LIBS využíváno metodou materiálové analýzy zvané LIBS + LIFS (laser induced fluorescence spectroscopy). V naší laboratoři je pro tuto metodu použit laser Quantel Brilliant b pro ablaci materiálu. Laser Solar LQ 529a budí svým paprskem aktivní prostředí laseru Solar CARAT (Ti:sapphire laser) [43], který je schopen generovat záření o různých vlnových délkách, viz laserová sestava na obr. 3.

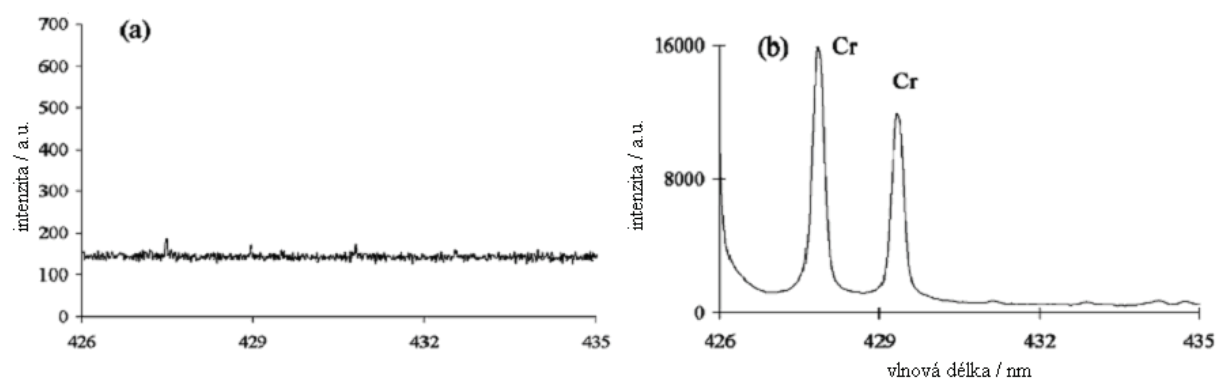
Základem LIFS analýzy je dopování již dříve vzniklého plazmatu zářením o přesně definované vlnové délce. Fotony, dopadající na částice tvořící plazma, mají přesně takovou energii, jakou potřebují námi studované částice zvoleného prvku pro svoji excitaci. Získáme tedy spektrum záření, ve kterém jsou emisní čáry zesíleny zářením druhého dopujícího laseru, viz obr. 4. Touto metodou docílíme lepší rozlišovací schopnosti celé sestavy a tedy metoda LIBS + LIFS je vhodným námětem pro další spektroskopická studia [38].

Remote LIBS

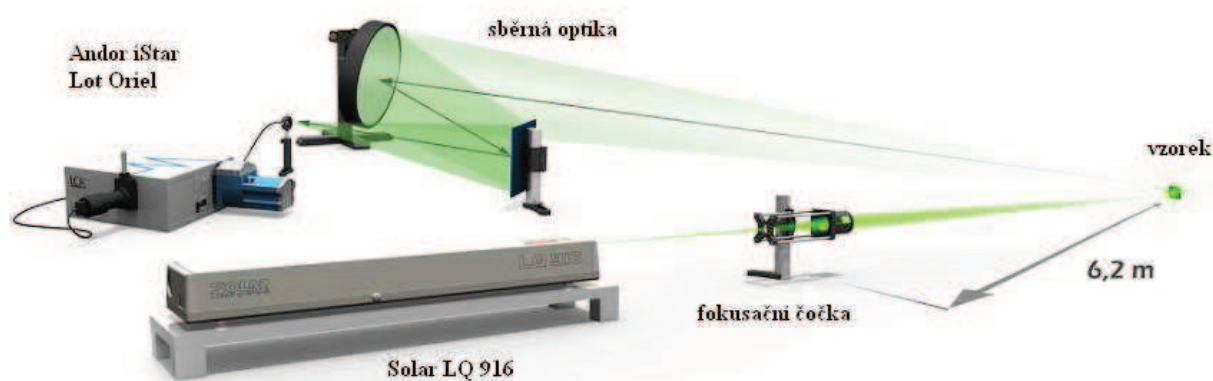
Další z možných variací SP LIBS je tzv. Remote LIBS, tedy dálková laserová spektroskopie. Laserový pulz je zaměřen na vzdálený vzorek. Plazma vzniklé dopadem fokusovaného laserového pulzu vyzařuje charakteristické záření jednotlivých prvků obsažených ve vzorku. Toto záření je pomocí teleskopu (na obrázku zrcadlo) převedeno na vstupní otvor spektroskopu. Metoda umožňuje získat spektrum na vzdálenost větší než 100m. Výhodou je možnost detekovat výbušniny, což je atraktivní zejména pro vojenské účely, nebo radioaktivní materiály, viz [39] a laserová sestava na obr. 5.



Obr. 3: Zobrazení sestavy pro SP a LIBS+LIFS. Za obrázek děkuji Ing. Janu Novotnému.



Obr. 4: a) spektrum naměřené při SP LIBS analýze ocelového vzorku,
b) spektrum naměřené při LIBS + LIFS analýze, kdy laser Solar CARAT byl naladěn na rezonanci s vyznačenými přechody chromu, [39].



Obr. 5: Schéma zapojení Remote LIBS aparatury v naší laboratoři. Za obrázek děkuji Ing. Janu Notovnému.

1.3.2. Dvoupulzní metoda (DP) LIBS

Je zde snaha zefektivnit metodu SP LIBS, tedy snížit detekční limity, z tohoto důvodu je studována dvoupulzní technika LIBS, kde je použito dvou paprsků laseru. Jeden z paprsků je použit pro ablaci materiálu z povrchu vzorku a druhý je použit pro následné dopování již vzniklého plazmatu (neboli dalšímu dodání energie). Můžeme říci, že dopujeme vzniklé plazma metody SP LIBS.

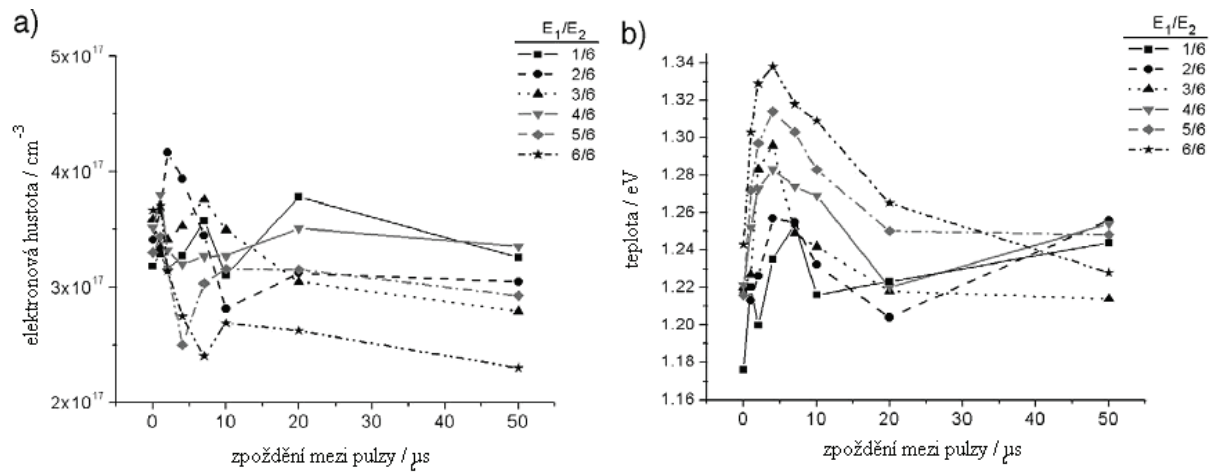
Oproti SP LIBS dojde při technice DP LIBS k odpaření menšího objemu hmoty ze vzorku, jelikož pro ablaci užíváme laserového pulzu o nižší energii, tudíž je patrný menší ablační kráter na povrchu, což je výhoda pro organické, případně tenké vzorky. Tvrdíme, že metoda DP LIBS je kvazinedestruktivní, oproti SP LIBS má menší ablační krátery.

Z obr. 11 je patrné, jakým způsobem poškozují jednotlivé energie laseru povrch vzorku. Naším cílem je co nejnižší poškození. Menší ablační krátery mají za důsledek zvýšení plošného rozlišení metody DP LIBS, tedy více kráterů na jednotku plochy. Díky tomu můžeme podrobněji znázornit změnu procentuálního zastoupení určitého prvku na povrchu vzorku, hovoříme o tzv. mapování. Mapování nachází své uplatnění při zkoumání biologických vzorků či archeologických nálezů.

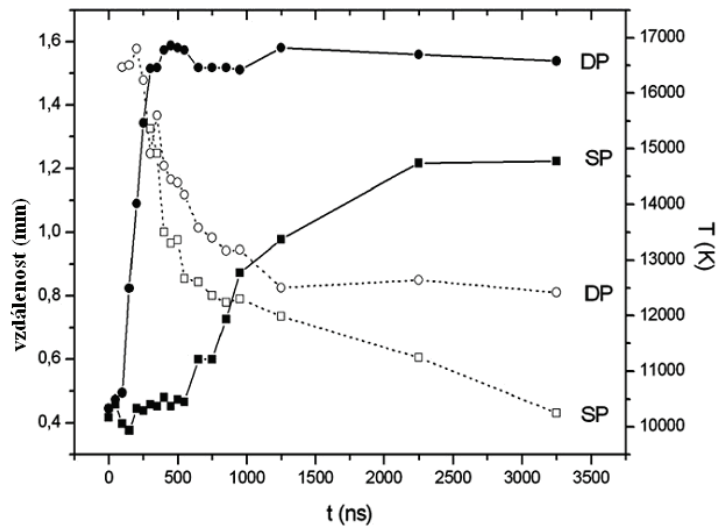
Při DP LIBS dochází během několika nanosekund k volnému šíření plazmatu, které je následně dopováno druhým laserovým pulzem. Ochlazující se plazma vzniklé prvním laserovým pulzem je druhým pulzem excitováno a znovu zahřáno na vyšší teplotu, proto jsou jednotlivé emisní čáry intenzivnější než jak by tomu bylo v případě SP LIBS. Plazma, které vzniká dopadem druhého paprsku, nemusí konat tolik práce proti vzduchové vrstvě.

Dochází k rychlé změně rozložení hustoty částic v prostoru plazmatu. Vzniká vlna, kdy v určitém momentu je větší hustota na kraji než v centru plazmatu. Vlna je odražena obálkou plazmatu a hustota v celém objemu plazmatu se ustálí, viz obr. 8. Plazma u DP LIBS se vyvíjí a ustálí rychleji než v případě SP LIBS, má i vyšší teplotu, proto vyzařuje specifické záření déle, viz obr. 7 a [6, 7, 8].

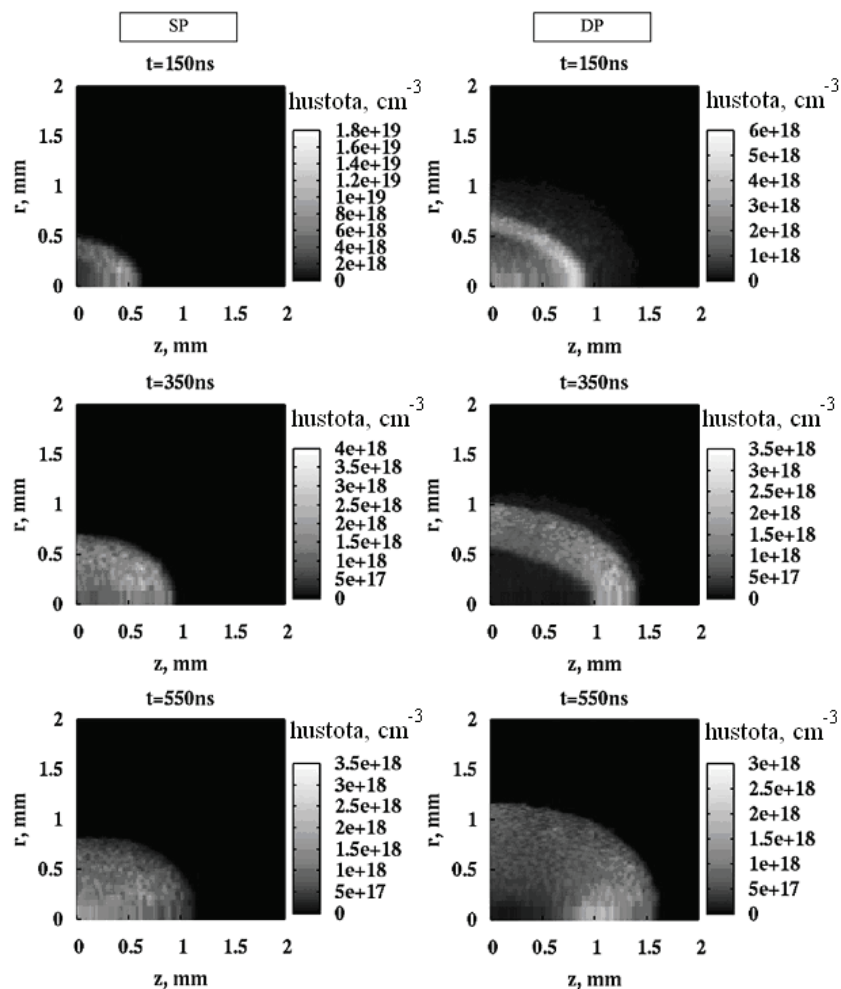
Z obrázku 9 je patrné, že plazma vzniklé při SP LIBS zůstává v kontaktu s povrchem. Naproti tomu při DP LIBS se plazma od povrchu vzdaluje a šíří se do prostoru. V naší laboratoři používáme ortogonální geometrii, kdy jsou jednotlivé laserové paprsky na sebe kolmé. Hlavní výhodou oproti kolinéární geometrii je menší ablační kráter. Je důležité, abychom dopovali plazma paprskem o vyšší energii, než jakou měl ablatující paprsek, což se potvrdilo při experimentech v našich laboratorních podmínkách.



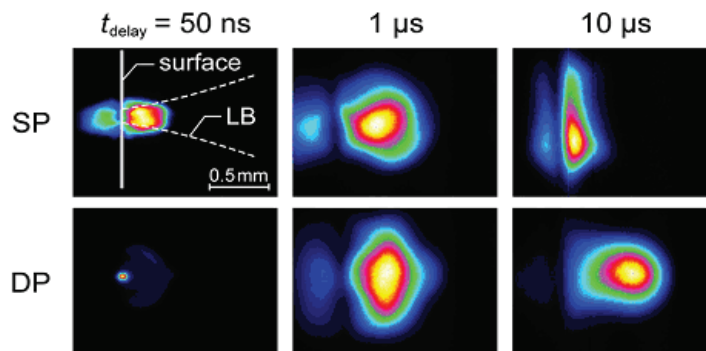
Obr. 6: Hodnoty parametrů plazmatu získané pro různé zpoždění mezi pulzy a různé poměry energií [36]:
a) závislost hustoty elektronů na čase,
b) závislost vývoje teploty plazmatu na čase.



Obr. 7: Excitační teplota oblasti maximální hustoty částic v plazmatu v závislosti na čase, kde prázdné body ukazují teplotní závislost centra plazmatu na čase a plné body ukazují závislost vzdálenosti centra plazmatu od povrchu vzorku na čase [6].



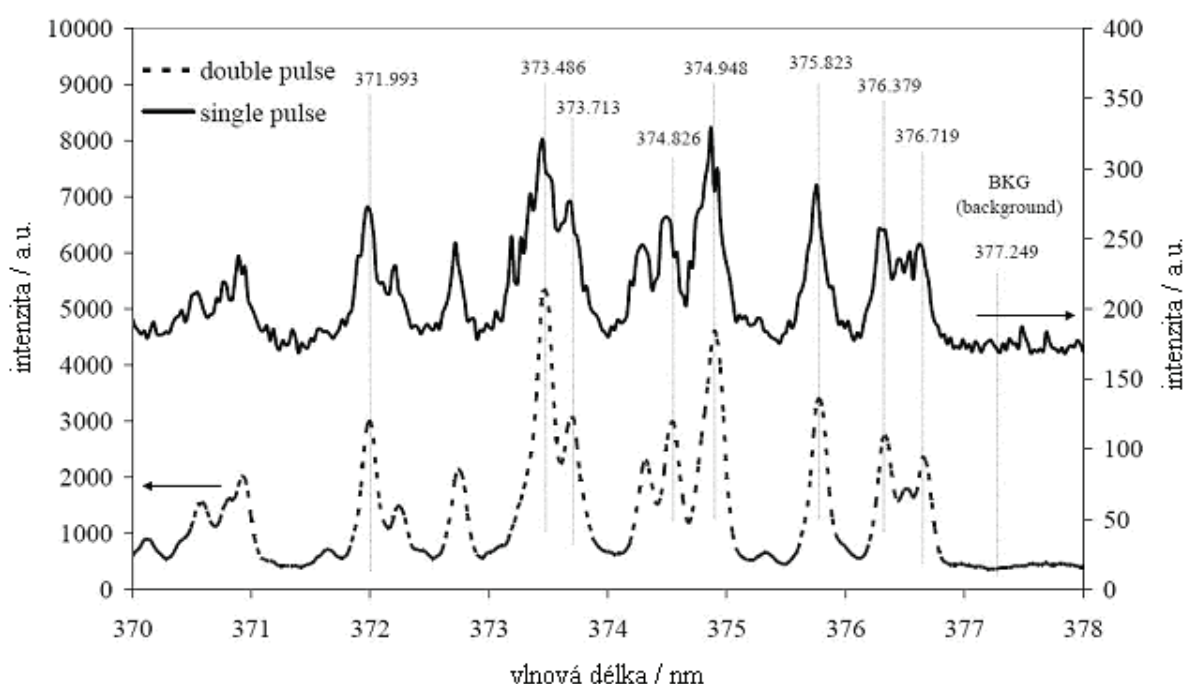
Obr. 8: Mapy vývoje hustot částic SP LIBS a DP LIBS plazmatu za různých časů [6].



Obr. 9: Časový vývoj SP a DP plazmatu [13].

DP LIBS má nepopiratelné výhody. Umožňuje pozorovat spektrum vyzářené plazmatem v lepším rozlišení, viz obr. 9, 12. Navíc díky excitaci plazmatu druhým laserovým pulzem docílíme lepšího poměru signál-šum. U DP LIBS má plazma vyšší teplotu a dochází k jeho pomalejšímu ochlazování. Proto můžeme sledovat spektrum DP LIBS déle, spektrum vyzářené plazmatem při SP LIBS už vyhasíná. Na druhou stranu je složitější sestavu DP LIBS optimalizovat a nastavit.

Postup vyhodnocování experimentů je u obou metod stejný. U DP LIBS je postup usnadněn, jelikož spektrum není tolik ovlivněno šumem a emisní čáry mají vyšší intenzitu než pozadí. Zároveň můžeme tvrdit, že emisní čáry spektra naměřené pomocí metody DP LIBS dosahují celkově vyšších intenzit než při SP LIBS, viz obr. 10, 12. Ucelený přehled teoretického základu SP LIBS a DP LIBS a problémy týkající se těchto metod jsou uvedeny v [35].



Obr. 10: Srovnání naměřených spekter emisních čar pomocí metod SP LIBS (pravá stupnice intenzity) a DP LIBS (levá stupnice intenzity) [8].

Z obrázku 11 a hodnot v tab. 1 zjistíme, že kráter vytvořený ablačním laserem DP LIBS metody je srovnatelný s kráterem SP LIBS při energii pulzu 9,7 mJ. Pokud však porovnáme spektra naměřená při těchto energiích, potom naznáme, že spektrum SP LIBS pro 9,7 mJ je pro další spektroskopickou analýzu nepoužitelné, viz obr. 12 a 13.

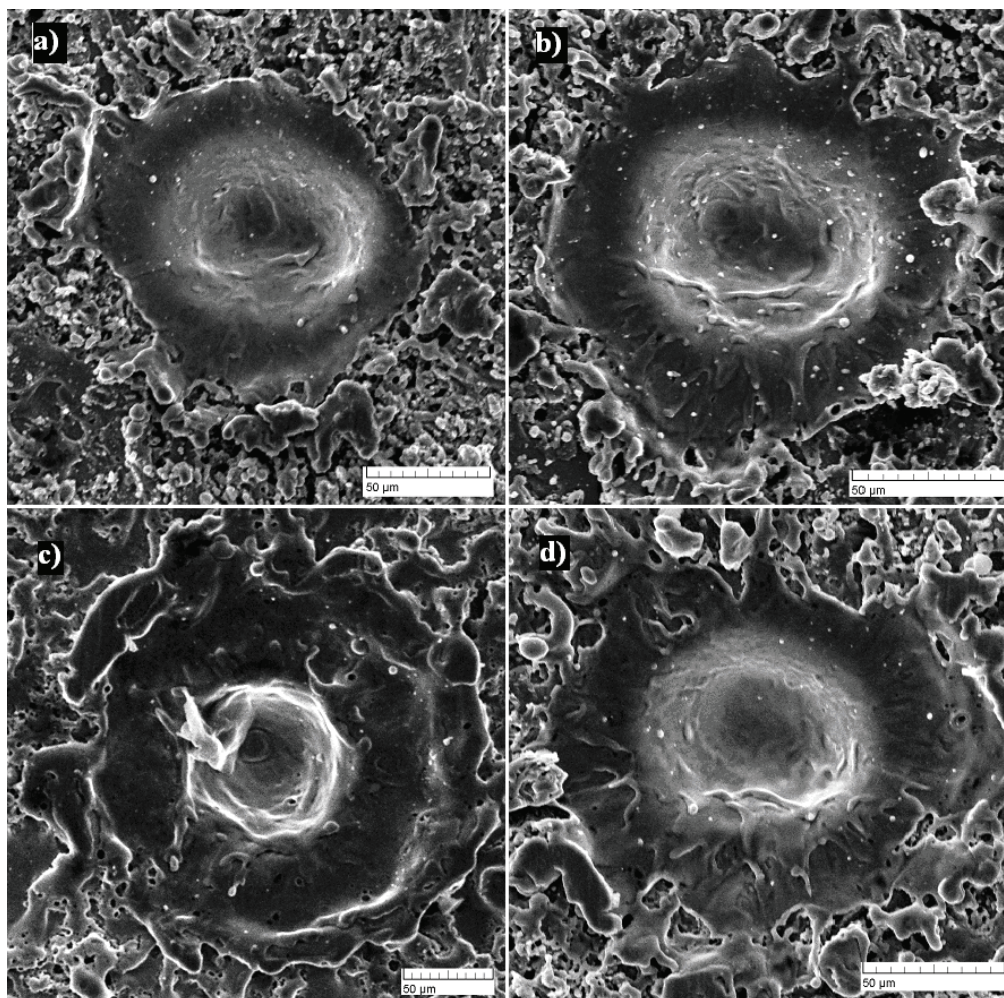
Takto nízkou energii ablačního laseru jsme volili záměrně, abychom co nejlépe ilustrovali kvalitativní rozdíl mezi metodami SP LIBS a DP LIBS. Můžeme tedy říci, že poškození povrchu vzorku je pro DP LIBS menší, ale zároveň je zaznamenáno spektrum vhodnější pro analýzu, jelikož jsou jednotlivé emisní čáry intenzivnější a nesplývají s pozadím.

Energie laserů SP LIBS nebyly voleny náhodně. Energie laseru o hodnotě 9,7 mJ je užita také pro ablaci materiálu v DP LIBS. Energie laseru 22,8 mJ je takovou hodnotou, při které má naměřené spektrum podobnou intenzitu jako při DP LIBS. Energie laseru 175 mJ je přibližně rovna součtu energií obou laserů DP LIBS, ale spektrum SP LIBS při této hodnotě energie je mnohonásobně intenzivnější, avšak laserový pulz více poškozuje povrch vzorku.

Tab. 1: Velikost kráteru v závislosti na energii oblačního laseru.

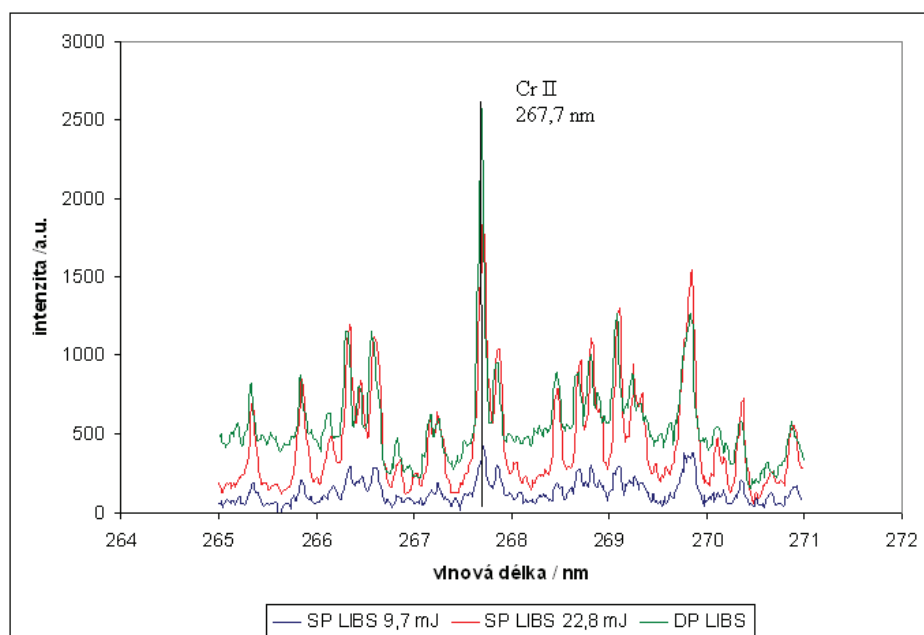
Energie laseru	\bar{a} / μm	Δa / μm
dp	124	2
sp 9,7mJ	132	2
sp 22,8mJ	160	3
sp 175mJ	217	3

Z obr. 12 můžeme vypořadovat, že spektrum DP LIBS je více zašuměno než spektrum SP LIBS (při energii laseru 22,8 mJ). Tento fakt je zřejmě ovlivněn samotným principem vzniku spektra DP LIBS; tedy dopováním slabě intenzivního a silně zašuměného spektra. Pokud bychom ablatovali materiál pulzem o vyšší energii, potom by výsledné spektrum DP LIBS bylo méně znehodnocené. Nastavení parametrů jednotlivých součástí laserové soustavy je diskutováno podrobněji v kap. 2.2.

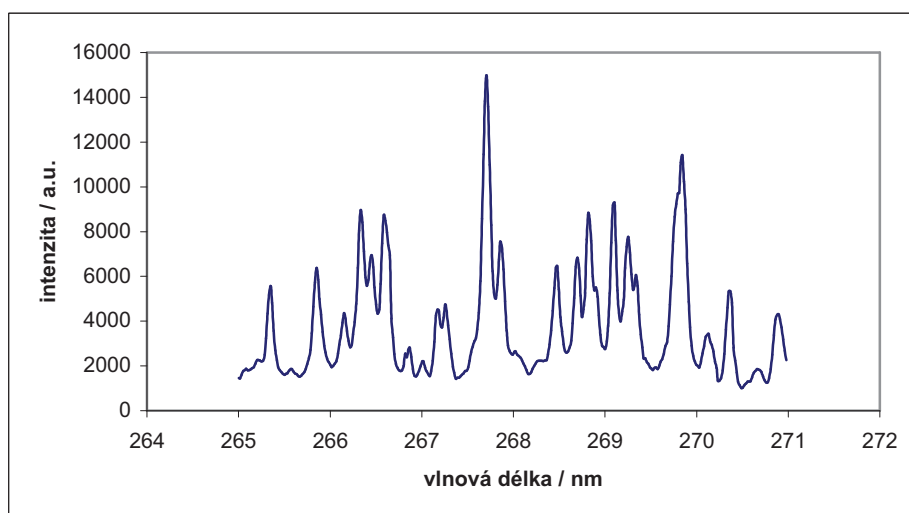


Obr. 11:

- a) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 9,7 mJ při DP LIBS na vzorek C5.
 b) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 9,7 mJ při SP LIBS na vzorek C5.
 c) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 17,5 mJ při SP LIBS na vzorek C5.
 d) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 22,8 mJ při SP LIBS na vzorek C5.



Obr. 12: Srovnání naměřených spekter SP LIBS (9,7 mJ a 22,8 mJ) a DP LIBS.



Obr. 13: Spektrum SP LIBS pro energii laseru 175 mJ.

1.4. Vyhodnocování naměřených výsledků

Emisní čára není nekonečně úzká, ale má určitou konečnou šířku, jejíž hodnota je závislá na mnoha mechanismech, z nichž nejvýznamnější jsou Starkův jev, Dopplerův jev [42] a van der Waalsův jev [51]. Záření plazmatu s vysokou hustou elektronů je nejvíce ovlivněno Starkovým jevem (tvar emisní čáry je možno proložit Lorentzovou funkcí). Jedná se o štěpení spektrálních čar neboli o změnu vlnové délky emitovaného fotonu. Vlnová délka se mění, jelikož v blízkosti zdroje záření je přítomno elektrické pole. Velikost změny vlnové délky je úměrná velikosti elektrického pole působícího na emitující částici. Následně dochází k vytvoření úzkého intervalu vlnových délek [1, 2]. Dopplerův jev a van der Waalsův jev můžeme zanedbat [6, 7, 9].

Emisní čáry se během vývoje plazmatu zužují, což je dáno snižující se hustotou elektronů. Elektrony se rekombinují s ionty a tím se zvyšuje hustota atomů, viz obr. 7b a 1, 2. Avšak záření vzniklé přechodem iontů z excitovaného stavu je intenzivnější než záření atomů vzniklé za stejných podmínek [1, 2].

Populace excitovaného stavu uvažovaných částic se řídí Boltzmannovou statistikou, proto můžeme použít Boltzmannovu rovnici, díky které jsme schopni určit teplotu plazmatu a hustotu jednotlivých prvků [7]. Fitováním naměřených emisních čar ve spektru můžeme určit jejich intenzitu I_{ji} . Emisní čáry prokládáme Lorentzovou křivkou a plocha této křivky je přímo rovna intenzitě. Intenzita souvisí s Boltzmannovým rozdělením jednotlivých hladin:

$$I_{ji} = \frac{hc g_j A_{ji} N}{4\pi\lambda U(T)} \exp\left(-\frac{E_j}{kT_e}\right), \quad (1.7)$$

kde c je rychlost světla, A_{ji} je pravděpodobnost přechodu atomu z vyšší energetické hladiny, λ je charakteristická vlnová délka [4]. Pro potřeby výpočtu používáme tabelovaných hodnot [33, 34].

1.4.1. Hustota elektronů

Starkův jev, jehož důsledkem je rozšíření šířky emisní čáry, závisí na hustotě elektronů v plazmatu. Proložení tvaru emisní čáry Lorenzovou křivkou získáme hodnotu $\Delta\lambda_{FWHM}$ tedy hodnotu plné šířky v polovině maxima (FWHM), pomocí které můžeme přímo určit hustotu elektronů [10, 19, 20, 31]. Lineární Starkův jev platí pouze pro vodíkové spektrální čáry a kvadratický Starkův jev platí pro atomy obsahující více elektronů ve svých orbitalech [4].

Hustota elektronů v plazmatu je dána kvadratickým Starkovým jevem [31, 32]:

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 2 \left[1 + 1,75 \cdot 10^{-5} N_e^{1/4} \cdot \alpha (1 - 0,068 \cdot N_e^{1/6} \cdot T^{-1/2}) \right] 10^{-17} w N_e, \quad (1.8)$$

kde první část rovnice je příspěvek od elektronového rozšíření a druhá část je příspěvek od rozšíření díky přítomnosti iontů. w je parametr elektronových srážek pro $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a α je parametr iontového rozšíření. w (viz [53] nebo tab. 5) a α jsou tabelované hodnoty. Jelikož je druhá část předcházející rovnice výrazně menší než druhá, můžeme celý výraz zjednodušit:

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 2 \cdot 10^{-17} w N_e, \quad (1.9)$$

který se obvykle užívá pro výpočet hustoty elektronů plazmatu.

Při výběru emisní čáry pro výpočet elektronové hustoty musíme dbát na to, aby tato emisní čára byla dostatečně rozšířena Starkovým jevem, a především nesmí být ovlivněna samoabsorpcí. Pro naše výpočty elektronových hustot ocelových standardů bude nejvhodnější vybrat emisní čárou atomárního železa Fe I o vlnové délce $\lambda_{FeI} = 381,58 \text{ nm}$ nebo $\lambda_{FeI} = 538,34 \text{ nm}$ [19, 20, 31].

1.4.2. Teplota plazmatu

Nejstarší metodou jak určit teplotu plazmatu je Boltzmannova závislost, která vychází z určení intenzity alespoň dvou emisních čar spektra téhož prvku. Musíme však vybrat vhodné emisní čáry, viz kapitola 2.4. Boltzmannova závislost přímo vychází z Boltzmannovy rovnice (1.10), pomocí které můžeme vypočítat excitační teplotu [10, 18, 25, 28, 29, 30, 49].

Prostým upravením rovnice (1.7) dostáváme [10]:

$$\ln\left(\frac{I_{ji}\lambda}{g_j A_{ji}}\right) = -\frac{E_j}{kT_e} + \ln\left(\frac{hcN}{4\pi U(T)}\right), \quad (1.10)$$

dosazením hodnot pro několik emisních čar dostaneme graf závislosti y na x , viz (1.11), (1.12), (1.13). Graf můžeme proložit přímkou a úpravou její směrnice B dostaneme teplotu plazmatu. Parametr A značí posunutí celé přímky na ose y a je úměrný přirozenému logaritmu počtu částic. Je tedy zřejmé že pro určení teploty není nutné znát partiční funkci (1.4). Hodnotu partiční funkce $U(T)$ je nutné znát pouze pro určení počtu částic a nalezneme ji v databázi, ale tento případ je mimo rámec této diplomové práce [34].

Rovnici přímky uvažujeme ve tvaru [30]:

$$y = Bx + A, \quad (1.11)$$

jejíž jednotlivé členy jsou:

$$y = \ln\left(\frac{I_{ji}\lambda}{g_j A_{ji}}\right), \quad x = \left(\frac{E_j}{k}\right), \quad A = \ln\left(\frac{hcN}{4\pi U(T)}\right), \quad (1.12)$$

$$B = -\frac{1}{T_e}, \quad (1.13)$$

tudíž stačí vynést jednotlivé hodnoty do grafu a určit hodnotu směrnice B a převrácená hodnota její absolutní hodnoty je přímo excitační teplota plazmatu.

Sahova-Boltzmannova rovnice (1.14) se používá pro výpočet ionizační teploty plazmatu. Tento výpočet je mnohem přesnější než (1.10), jelikož v grafu závislosti vystupují příspěvky od iontových a atomových emisních čar. Celkový rozdíl hodnot horních energetických hladin E_j je větší a směrnice, ze které je určena teplota plazmatu, je určena přesněji, viz obr. 14. Sahova-Boltzmanova rovnice vychází přímo z (1.10), ale její jednotlivé členy jsou upraveny (1.15) a (1.16).

Ionizační teplotu vypočteme z následující závislosti [10, 18, 25, 28, 29, 30, 49]:

$$\ln\left(\frac{I_{ji}\lambda}{A_{ji}g_j}\right)^* = -\frac{E_j^*}{kT} + \ln\left(\frac{hcN}{4\pi U(T)}\right). \quad (1.14)$$

Analogicky můžeme Sahovu-Boltzmannovu rovnici považovat za rovnici přímky a vynést ji do grafu. Příspěvky od iontových emisních čar musí být upraveny a doplněny [10, 49]:

$$E_j^* = E_j^{II} + E_I, \quad (1.15)$$

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{A_{ij}g_j}\right)^* = \ln\left(\frac{I_{ij}^{II}\lambda^{II}}{A_{ij}^{II}g_j^{II}}\right) - \ln\left[2\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{T^{3/2}}{N_e}\right], \quad (1.16)$$

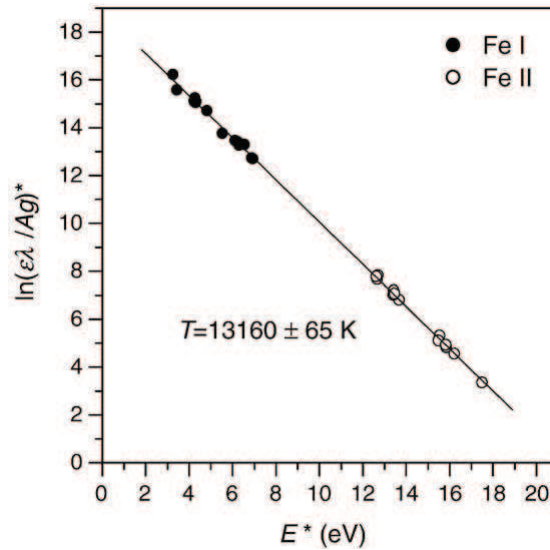
kde E_I je ionizační energie zkoumaného prvku, m je hmotnost elektronu.

Z [41] naznáme, že je možné psát Sahovu-Boltzmannovu rovnici také následovně:

$$\frac{I_{ion}}{I_{atom}} = \frac{4,83 \cdot 10^{15}}{N_e} \left(\frac{gA}{\lambda}\right)_{ion} \left(\frac{\lambda}{gA}\right)_{atom} T_{ion}^{3/2} \exp\left[\frac{-(V^+ + E_{ion} - E_{atom})}{kT_{ion}}\right], \quad (1.17)$$

kde V^+ je ionizační energie.

Abychom mohli vypočítat ionizační teplotu plazmatu pomocí tohoto vztahu musíme znát intenzitu dvou spektrálních čar nacházejících se v odlišném ionizovaném stavu. Pokud známe hustotu elektronů v plazmatu a teplotu plazmatu, je nasnadě ověřit platnost podmínky LTE v plazmatu (1.5).



Obr. 14: Sahův – Boltzmannův graf [10]

1.4.3. Kalibrační křivka

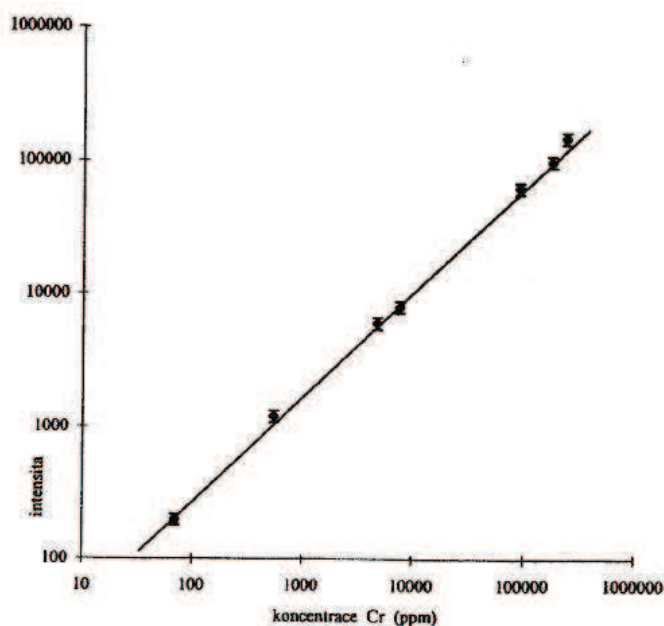
V rámci rychlé materiálové analýzy můžeme považovat kalibrační křivky za vhodný nástroj pro určení procentuálního zastoupení prvku ve vzorku. K sestavení těchto křivek se užívá intenzity vybrané spektrální čáry prvku o největším procentuálním zastoupení (referenční čára) a jejího poměru k intenzitě spektrální čáry prvku (kalibrační čára) o menším procentuálním zastoupení, tím myslíme intenzitu studovaného prvku [4].

Získáme tedy závislost poměru intenzit vybraných emisních čar jednotlivých prvků (osa y), tedy referenční a kalibrační prvek, na procentuálním zastoupení prvku ve vzorku (osa x). Body můžeme proložit křivkou, z jejíž rovnice je následně možné vypočítat procentuální zastoupení prvku. Musíme znát poměr intenzit emisních čar naměřených na jakémkoliv neznámém vzorku, viz obr. 15.

Poměr intenzit spektrálních čar vyjadřuje rovnice:

$$\frac{I_r}{I_k} = \frac{N_r g_r A_r Z_r \lambda_k}{N_k g_k A_k Z_k \lambda_r} \exp[-(E_k - E_r)/kT_e], \quad (1.18)$$

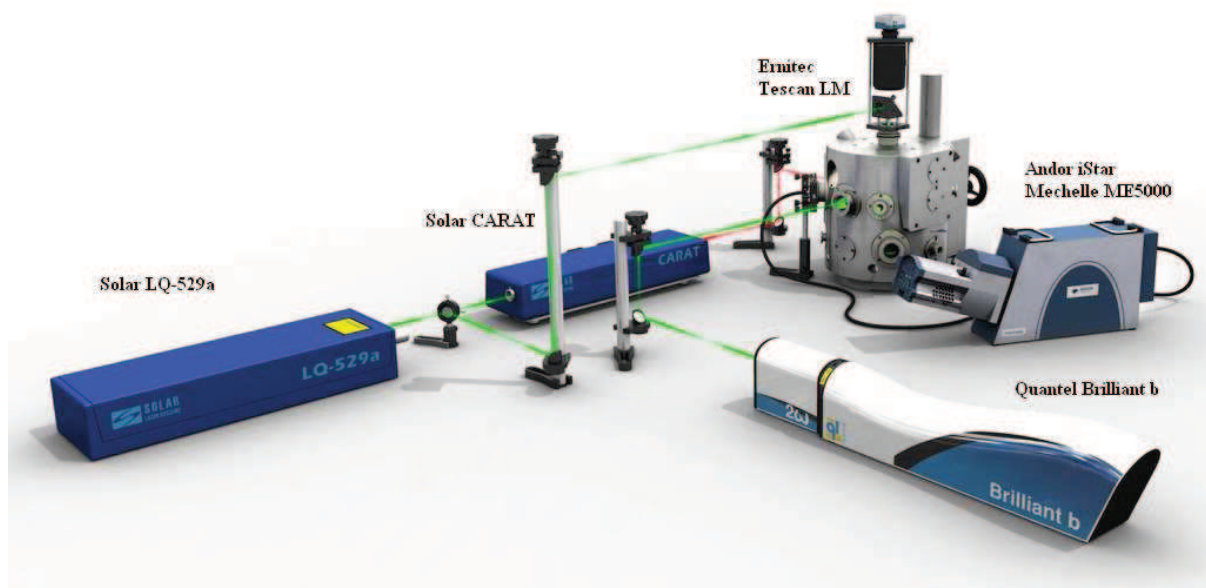
kde index r respektive k značí hodnoty referenční respektive kalibrační emisní čáry.



Obr. 15: Kalibrační křivka pro obsah Cr v oceli [4].

Praktická část

2.1. Aparatura LIBS



Obr. 16: Zobrazení sestavy pro SP a DP LIBS. Za obrázek děkuji Ing. Janu Novotnému. Solar CARAT je označen pouze pro úplnost, ale není používán při SP / DP LIBS analýze.

Primární jednotkou celé SP i DP LIBS aparatury je pulzní laser Solar LQ 529a [43], jehož aktivním prostředím je Nd:YAG krystal. Pro SP metodu používáme vlnovou délku laserového pulzu v hodnotě 532 nm, při které tento laser dosahuje vysokých energií. Druhá harmonická vlnová délka se užívá z důvodu snadnějšího nastavení a trasování. Jednotlivé harmonické frekvence Nd:YAG laseru jsou uvedeny v tab. 2. Pro ablaci materiálu jsme vybrali právě laser Solar, jelikož profil intenzity paprsku je plochý (tzv. flat top) a je možné jej lépe fokusovat.

Laser LQ 529a je použit v metodě DP LIBS jako primární laserový svazek určený pro ablaci materiálu z povrchu vzorku. Při DP LIBS je druhý laserový svazek generován laserem Quantel Brilliant b [44], jehož aktivním prostředím je Nd:YAG krystal a generujeme pulz o vlnové délce 532 nm. Svazek (s gaussovským profilem intenzity) je přiveden horizontálně a je fokusován nad povrch vzorku ve vzdálenosti ~ 3 mm [6] a je využíván pro dopování plazmatu.

Laserový pulz primárního laseru Solar je přiveden na vzorek kolmo shora a je fokusovaný spojnou čočkou. V místě ohniska spojně čočky dochází k předání vysoké energie z laserového pulzu na povrch vzorku, proto dojde k ablaci a vytvoření plazmatu. Sestavy SP a DP LIBS můžeme vidět na obr. 16.

Tab. 2: hodnoty vlnových délek generovaných Nd:YAG laserem [52].

vlnová délka	λ / nm
základní	1064
2. harmonická	532
3. harmonická	355
4. harmonická	266
5. harmonická	213

Pro časování jednotlivých pulzů se používá pulzní generátor vytvářející časové zpoždění mezi jednotlivými elementy laserové sestavy. V našem případě se jedná o Stanford DG 535 [48]. Byl vytvořen algoritmus a navržen software, který umožní automatické nastavení vzorku do ohniskové roviny a rovněž umožní měnit časování a energie laserů [40].

Vzorek je umístěn v interakční vakuové komoře Tescan LM [47], která již obsahuje fokusační optiku pro laserové svazky. Optika pro sběr záření vyzařovaného plazmatem se nachází mimo komoru a není její součástí. Pomocí kamery od společnosti Ernitec korigujeme posun stolku se vzorkem v komoře Tescan LM. Povrch pozorovaného vzorku posunujeme ve vertikálním směru tak, aby ležel v ohniskové rovině čočky fokusující ablatující laserový svazek.

Záření je převedeno sběrnou optikou a optickým vláknem na vstupní část spektrografu Mechelle ME5000. Spektrální rozsah není spektroskopem omezen na interval vlnových délek, tedy pozorujeme celé spektrum záření vyzářeného plazmatem. Záření je vedeno přes spektrograf a zobrazeno na čip ICCD kamery Andor iStar, která spektrum záření zaznamenává. Délku expozice nastavujeme pomocí pulzního generátoru, který je připojen na ICCD kameru [45, 46].

2.2. Optimalizace

Nastavení energií laserů a vzájemného zpoždění součástí laserové sestavy se liší pro každý prvek a pro každý materiál [49, 50]. Sestavu na detekci spektrálních čar chromu jsme nejprve optimalizovali na vzorku z čistého chromu. Pokud chceme ablatovat ocelovou slitinu, musíme použít větší energie než pro vzorek z čistého chromu. Optimalizace laserové sestavy na vzorku z čistého materiálu je tedy pouze informativní.

Nejprve jsme se snažili nastavit nejnižší možnou energii ablatujícího laseru, aby následně vzniklé spektrum nebylo dostatečně intenzivní. Mohli jsme provést SP LIBS analýzu, ale docílili jsme tím menšího ablačního kráteru a zároveň výsledky výpočtu měly velké nejistoty měření. Sekundární laserový pulz o výrazně vyšší energii již dříve vzniklé plazma opět excituje, proto jsou emisní čáry intenzivnější. Následné zpracování naměřeného spektra je snadnější (při prokládání emisních čar Lorenzovou křivkou) [6, 27].

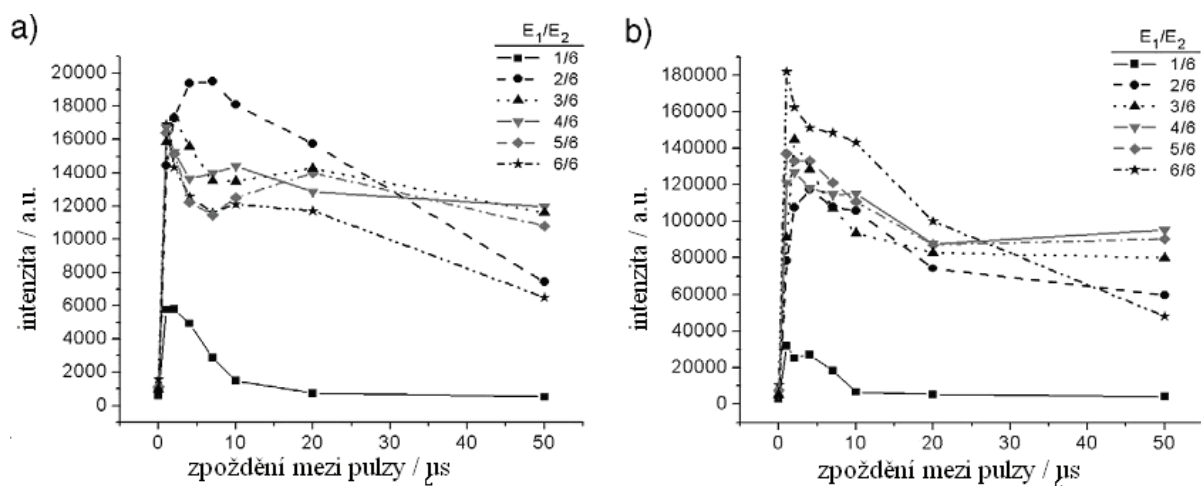
Nastavení sestavy závisí na tom, jestli chceme detekovat záření atomů nebo iontů. Již bylo uvedeno, že plazma je po svém vzniku složené převážně z kationů jednotlivých atomů přítomných ve vzorku a elektronů. Pro detekci záření, které vznikne přechodem iontů z vyšších energetických hladin na nižší, musí být zpoždění CCD kamery vzhledem k druhému laserovému pulzu kratší než při detekci záření atomů [15, 23, 36].

Plazma DP LIBS je ovlivněno kvalitou plazmatu SP LIBS, ze kterého vzniká. Tedy čím nižší energie ablatujícího laseru, tím více je spektrum DP LIBS ovlivněno a znehodnoceno, viz obr. 12. Při optimalizaci sestavy jsem vycházel z nastavení uvedeného v [36], viz obr. 17, ale naše experimentální výsledky pro poměry energií obou laserů se značně liší od výsledků na obr. 17.

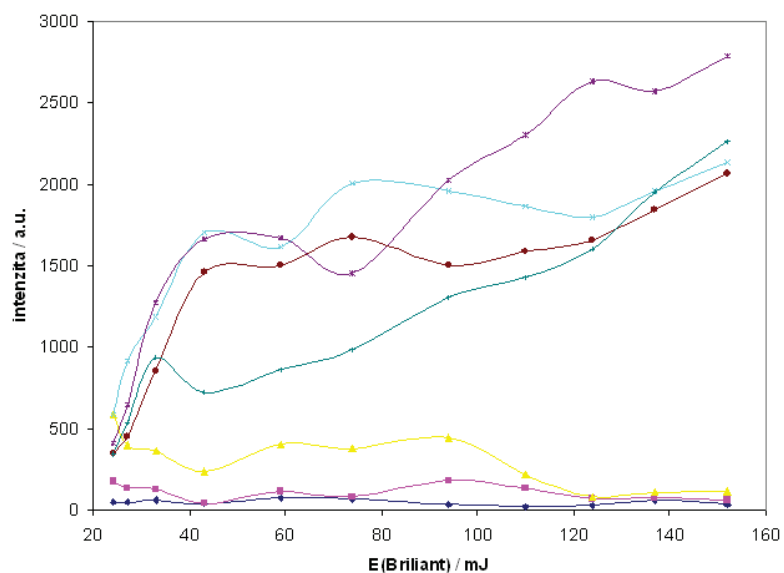
Z obr. 18 a 19 je zřejmé, že optimální nastavení DP LIBS sestavy pro detekci chromu je následovné: energie ablatujícího laseru $E_S = 9,7$ mJ, energie dopujícího laseru $E_B = 180$ mJ, zpoždění mezi laserovými pulzy $\Delta = 5$ μ s, zpoždění expozice ccd kamery $\Delta_{ccd} = 0,5$ μ s (pokud chceme zaznamenávat záření iontů) a délka expozice $w_{ccd} = 5$ μ s.

V dalších laboratorních experimentech máme v úmyslu změnit vlnové délky jednotlivých laserů. Ablační laser nastavit na čtvrtou harmonickou frekvenci, tedy 266 nm, kterou bude možné lépe fokusovat a tím dosáhneme menších ablačních kráterů. V tomto případě je generována inverzní populace v laseru za pomoci vyšší energie výbojky, tudíž je celý proces stabilnější a nedochází k tak výrazným fluktuacím ve výkonu laseru a intenzita spektrálních čar nevykazuje výrazné výkyvy a měření je přesnější.

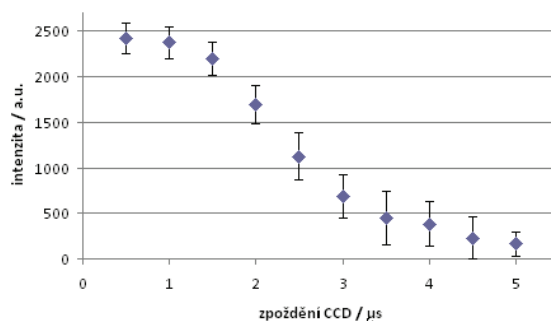
Budící laser nastavíme na základní vlnovou délku, tedy 1064 nm. Při této vlnové délce dosahuje plazma vyšší teploty a je více excitované, jelikož je tato vlnová délka lépe absorbovatelná plazmatem. Od této změny vlnových délek si slibujeme přesnější výsledky experimentálních měření [36] a především dosáhneme lepšího plošného rozlišení.



Obr. 17: Intenzita vybrané emisní čáry při změně poměru energií obou laserů a při změně zpoždění mezi pulzy [36]:
a) emisní čára Al I (305 nm),
b) emisní čára Al II (281,6 nm).



Obr. 18: Závislost intenzity emisní čáry Cr II (267,7 nm) na energii dopujícího laseru. Legenda označuje zpoždění mezi jednotlivými lasery v mikrosekundách.



Obr. 19: Závislost intenzity emisní čáry Cr II (267,7 nm) na zpoždění expozice CCD kamery.

2.3. Ocelové standardy

Pro zvýraznění výhod a předností metody DP LIBS před SP LIBS by bylo nejvhodnější experimentálně měřit intenzity emisních čar od co nejméně procentuálně zastoupených prvků. Křemík se v tomto případě nabízí jako nejvhodnější, jelikož jeho spektrum v ocelových slitinách je dobře prostudováno [37]. V současnosti nejsme schopni v naší laboratoři detekovat prvky, jejichž zastoupení ve vzorku není v řádu jednotek procent, z důvodu nedostatečné optimalizace sestavy. Chrom je možné pomocí LIBS snadno detekovat. Z toho důvodu jsme přistoupili k experimentálním měřením emisních čar chromu.

Oba prvky, křemík a chrom, jsme vybrali k experimentálním měřením rovněž z důvodu jejich hojného užití ve zdravotnictví a jejich důležitosti při aplikaci v různých průmyslových odvětvích. Dalším důvodem je možnost naše výsledky porovnat s výsledky ve vědeckých článcích, které se této problematice věnují [6, 20, 27, 35].

Tab. 3: Ocelové standardy.

	Fe	C	<i>Si</i>	Mn	Cr	Ni	Mo	Co
C1	73,808	0,092	<i>0,46</i>	0,74	12,35	12,55	-	-
C2	78,0649	0,0103	<i>0,374</i>	0,686	14,727	6,124	0,0138	-
C3	74,0121	0,0345	<i>0,463</i>	0,722	11,888	12,85	0,0304	-
C4	69,27	0,019	<i>0,27</i>	1,4	18,46	10,2	0,265	0,116
C5	53,059	0,086	<i>0,57</i>	0,791	25,39	20,05	-	0,054
C6	71,454	0,066	<i>0,405</i>	1,38	17,31	9,24	0,092	0,053
C7	67,3605	0,0141	<i>0,48</i>	1,311	17,84	10,2	2,776	0,0184
C8	69,869	0,143	<i>1,41</i>	1,7	17,96	8,9	-	0,018
C9	77,24	0,05	<i>0,21</i>	0,89	14,14	5,66	1,59	0,22

2.4. Experiment

Níže uvedené nastavení laserových sestav platí pro všechny následující výpočty v kap. 2.4., pokud nebude uvedeno jinak.

SP LIBS

Energie laseru Solar	$E_S = 9,7 \text{ mJ}$
Zpoždění expozice	$\Delta_{\text{ccd}} = 0,5 \text{ } \mu\text{s}$
Délka expozice	$w_{\text{ccd}} = 5 \text{ } \mu\text{s}$

DP LIBS

Energie laseru Solar	$E_S = 9,7 \text{ mJ}$
Energie laseru Quantel	$E_B = 164 \text{ mJ}$
Zpoždění mezi pulzy	$\Delta = 5 \text{ } \mu\text{s}$
Zpoždění expozice	$\Delta_{\text{ccd}} = 0,5 \text{ } \mu\text{s}$
Délka expozice	$w_{\text{ccd}} = 5 \text{ } \mu\text{s}$

Jednotlivá měření jsou silně ovlivněna fluktuacemi ve výkonu jednotlivých laserů. Především u laseru Solar, který pracuje na nižších hodnotách energie (asi do 30 mJ) je rozdíl ve výkonu mezi jednotlivými pulzy až 10%. Což se následně projevilo ve velkém rozptylu intenzit emisních čar spekter obou metod LIBS. Výkyvy ve výkonu se se zvyšující energií snižují a nemají tak významný vliv na intenzitu spektrálních čar. Pro vysoké energie laserového pulzu (asi od 150 mJ), jsou výkyvy ve výkonu mezi jednotlivými pulzy do 2%.

Intenzita spektrálních čar je silně závislá na teplotě plazmatu, jelikož s vyšší teplotou dochází k více srážkám jednotlivých částic v plazmatu a k jejich častější excitaci a následnému emitování světelného záření. Při výběru emisních čar musíme dbát především na to, aby nebyly ovlivněny samoabsorpcí. Navíc emisní čára, kterou chceme studovat se nesmí překrývat s čarou jinou [12, 23, 24]. Pro usnadnění výběru můžeme užít databáze [37], kde jsou pro LIBS měření uvedeny nejvhodnější hodnoty vlnových délek jednotlivých prvků v daných materiálech.

Vybranou emisní čarou, kterou jsme se řídili v experimentech s ocelovými standartami je iontová emisní čára Cr II o vlnové délce 267,7 nm, viz [33, 34, 37]. Pro vykreslení kalibračních křivek bylo nutné znát intenzitu emisní čáry atomárního Fe I o hodnotě vlnové délky 438,5nm [37]. Hodnota intenzity odpovídá ploše Lorenzovy křivky, kterou jsme tuto emisní čáru proložili.

Pro určení elektronové hustoty jsme vycházeli ze šířky w_{exp} spektrální čáry Fe I 538,34nm [20, 53]. Rozšíření emisní čáry vlivem velikosti mřížky monochromátoru respektive rozptylem na jeho difrakčním systému je rovno šířce emisní čáry w_{inst} Hg I 253,7nm, kterou získáme ze spektra Hg-Ar výbojky [37, 51].

Výpočty teploty SP a DP LIBS byly provedeny pomocí následujících emisních čar, tab. 4. Hodnota jejich intenzity byla určena plochou Lorenzovy křivky, kterou jsme proložili tvar jednotlivých emisních čar.

Tab. 4: Spektrální čáry použité pro výpočty teploty SP a DP LIBS [9].

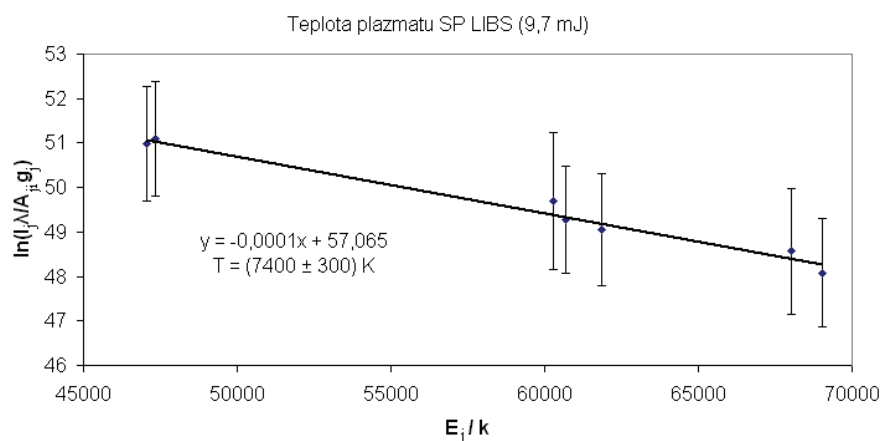
Fe I				
λ / nm	E_i / eV	E_j / eV	g_i	$A_{ji}(10^8 \text{ s}^{-1})$
368,74	0,86	4,22	9	0,0801
374,34	0,99	4,3	3	0,26
382,78	1,56	4,8	5	1,05
387,25	0,99	4,19	5	0,105
389,57	0,11	3,29	1	0,094
389,97	0,087	3,27	5	0,0258
390,29	1,56	4,73	7	0,214

2.5. Výsledky

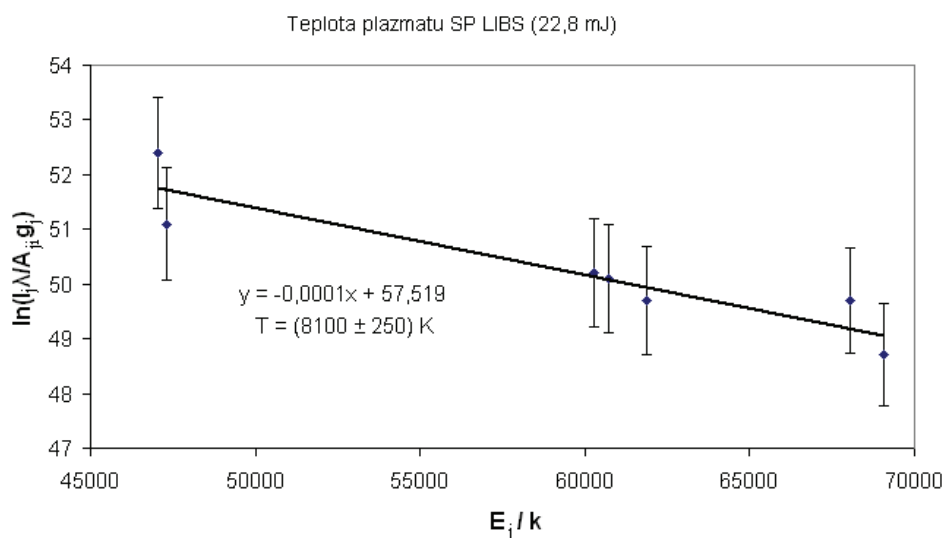
2.5.1. Výpočet teploty plazmatu

Při výpočtech teploty jsme vycházeli z teorie uvedené v odstavci 1.4.2. a spektrální čáry, jejichž intenzitu jsme získali jako plochu Lorenzovy křivky, jsou uvedeny v tab. 4.

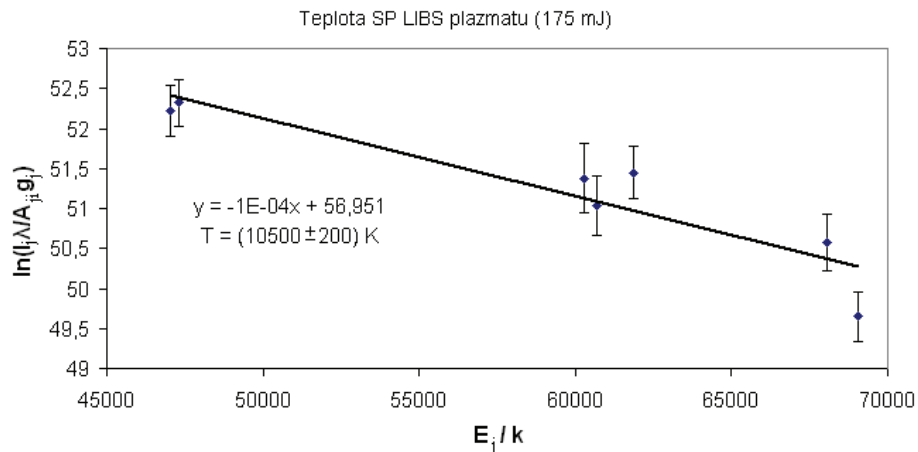
SP LIBS



Obr. 20: Boltzmannův graf pro určení teploty SP LIBS plazmatu ($E_S = 9,7 \text{ mJ}$).

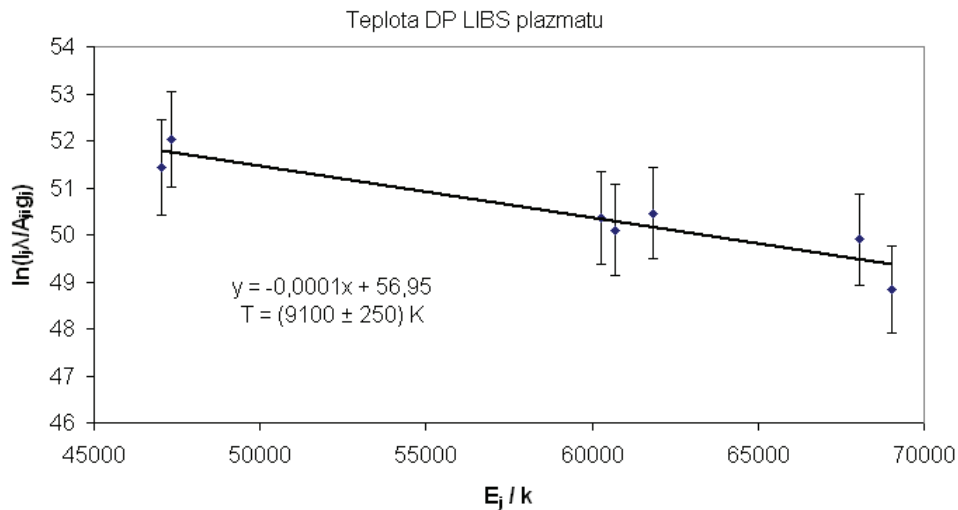


Obr. 21: Boltzmannův graf pro určení teploty SP LIBS plazmatu ($E_S = 22,8 \text{ mJ}$).



Obr. 22: Boltzmannův graf pro určení teploty SP LIBS plazmatu ($E_S = 175 \text{ mJ}$).

DP LIBS



Obr. 23: Boltzmannův graf pro určení teploty DP LIBS plazmatu.

Porovnáním obr. 20 – 23, zjistíme, že teplota plazmatu roste s intenzitou ablačního pulzu SP LIBS, tudíž je potvrzen teoretický předpoklad. Stejně tak i nejistota jednotlivých měření je výrazně nižší pro laserový pulz o energii $E_S = 175 \text{ mJ}$, jelikož nedochází k výrazné fluktuaci ve výkonu laseru. Teplota plazmatu SP LIBS ($E_S = 9,7 \text{ mJ}$) je nižší než plazmatu DP LIBS, proto jsou emisní čáry spektra DP LIBS intenzivnější, viz obr. 12.

2.5.2. Hustota elektronů

Pro výpočet počtu elektronů v plazmatu budeme postupovat podle teorie z odstavce 1.4.1. Podle [53] respektive tab. 5, budeme počet elektronů určovat podle emisní čáry Fe I 538,34 nm. Zjištěnou hodnotu rozšíření emisní čáry je třeba upravit, jelikož rozšíření emisní čáry je ovlivněno také samotným monochromátorem. Z naměřeného spektra Hg-Ar lampy určíme rozšíření emisní čáry dané nepřesností monochromátoru, viz obr. 24.

Mějme rovnici:

$$\Delta\lambda_{FWHM} = w_{\text{exp}} - w_{\text{inst}} , \quad (2.1)$$

kde $\Delta\lambda_{FWHM}$ je požadovaná šířka emisní čáry užitá pro výpočet elektronové hustoty v rovnici (1.9). w_{exp} je šířka emisní čáry určená z experimentálně naměřeného spektra. w_{inst} je šířka emisní čáry ze spektra Hg-Ar výbojky, viz obr. 24.

$$w_{\text{inst}} \doteq 48,4 \pm 0,8 \text{ pm}. \quad (2.2)$$

SP LIBS ($E_s = 9,7 \text{ mJ}$)

Z experimentálně naměřeného spektra jsme hodnotu rozšíření emisní čáry Fe I 538,34 nm určili:

$$w_{\text{exp}} \doteq (99,4 \pm 31,9) \text{ pm}, \quad (2.3)$$

$$\Delta\lambda_{FWHM} \doteq (51 \pm 31,9) \text{ pm}. \quad (2.4)$$

Dosazením do rovnice (2.1) a následně do rovnice (1.9) určíme hustotu elektronů:

$$N_e \approx \frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{2 \cdot 10^{-17} w} \doteq (9,5 \pm 5,9) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.5)$$

přičemž hodnota parametru elektronových srážek byla užitá $w(7400 \text{ K}) = 0,0046 \text{ nm}$, viz tab. 5.

SP LIBS ($E_s = 22,8$ mJ)

Z experimentálně naměřeného spektra jsme hodnotu rozšíření emisní čáry Fe I 538,34 nm určili:

$$w_{\text{exp}} \doteq (117,6 \pm 57,4) \text{ pm}, \quad (2.6)$$

$$\Delta\lambda_{FWHM} \doteq (69,3 \pm 57,4) \text{ pm}. \quad (2.7)$$

Dosazením do rovnice (2.1) a následně do rovnice (1.9) určíme hustotu elektronů:

$$N_e \approx \frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{2 \cdot 10^{-17} w} \doteq (12,9 \pm 1,1) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.8)$$

přičemž hodnota parametru elektronových srážek byla užita $w(8100 \text{ K}) = 0,0137 \text{ nm}$, viz tab. 5.

SP LIBS ($E_s = 175$ mJ)

Z experimentálně naměřeného spektra jsme hodnotu rozšíření emisní čáry Fe I 538,34 nm určili:

$$w_{\text{exp}} \doteq (113,8 \pm 45,5) \text{ pm}, \quad (2.9)$$

$$\Delta\lambda_{FWHM} = (65,5 \pm 45,5) \text{ pm}. \quad (2.10)$$

Dosazením do rovnice (2.1) a následně do rovnice (1.9) určíme hustotu elektronů:

$$N_e \approx \frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{2 \cdot 10^{-17} w} \doteq (12,2 \pm 8,5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.11)$$

přičemž hodnota parametru elektronových srážek byla užita $w(10500 \text{ K}) = 0,119 \text{ nm}$, viz tab. 5.

DP LIBS

Z experimentálně naměřeného spektra jsme hodnotu rozšíření emisní čáry Fe I 538,34 nm určili:

$$w_{\text{exp}} \doteq (99,8 \pm 1,4) \text{ pm}, \quad (2.12)$$

$$\Delta\lambda_{FWHM} \doteq (51,4 \pm 1,6) \text{ pm}. \quad (2.13)$$

Dosazením do rovnice (2.1) a následně do rovnice (1.9) určíme hustotu elektronů:

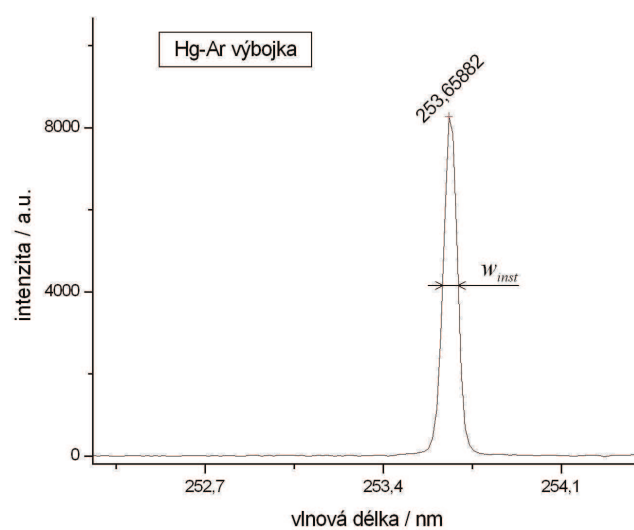
$$N_e \approx \frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{2 \cdot 10^{-17} w} \doteq (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.14)$$

přičemž hodnota parametru elektronových srážek byla užita $w(9100 \text{ K}) = 0,02689 \text{ nm}$, viz tab. 5.

Porovnáním rovnic (2.5), (2.8) a (2.11) je zřejmé, že s rostoucí energií laserového pulzu roste i hustota elektronů v plazmatu, tudíž můžeme očekávat větší ablační kráter na povrchu vzorku. Hustota elektronů v plazmatu SP LIBS ($E_s = 9,7$) je v rámci nejistoty měření shodná s hustotou elektronů v plazmatu DP LIBS, což potvrzuje i velikost ablačních kráterů z orb. 11.

Tab. 5: Hodnoty Starkova rozšíření *w* pro atomární emisní čáru Fe I 583,34nm [53].

Numerical results for Fe I										
Transition array	Multiplet	Wavelength (Å)	Temperature (K)	Electron density (10^{17} cm^{-3})	w_m (Å)	w_m/w_{th}	d_m (Å)	d_m/d_{th}	Acc.	Reference
$3d^7 4p - 3d^7 4d$	$z^5G^o - e^5H$	5383.37	6 000	0.100	0.212		- 0.03		B,C	2
			6 600	0.04	0.032				D	1
			6 700	0.04	0.028				D	1
			7 400	0.04	0.046				C	1
			8 145	0.115	0.1373				B ⁺	1
			8 200	0.08	0.096				C	1
			8 400	0.25	0.360				C	1
			8 697	0.19	0.2763				A	1
			8 942	0.216	0.4144				B	1
			9 000	1.0	1.30				C	1
			9 025	0.282	0.3876				A	1
			9 097	0.26	0.2689				C	1
			9 200	0.83	0.96				C	1
			9 339	0.325	0.5605				A	1
			9 385	0.376	0.6298				B ⁺	1
			9 417	0.4	0.533				B ⁺	1
			9 500	1.07	1.5				D	1
			9 737	0.55	0.6325				D	1
			9 839	0.434	1.1305				C ⁺	1
			9 860	0.66	0.94				D	1
			9 900	0.50	0.66				D	1
			10 190	0.58	1.1686				A	1
			10 250	0.66	1.1678				A	1
			10 273	0.53	0.6491				C	1
			10 484	0.595	1.1903				A	1
			11 970	0.112	0.3167				A	1
			12 291	0.165	0.4364				B	1
			12 305	0.15	0.3673				A	1
			12 760	0.231	0.6824				A	1
			12 910	0.254	0.6334				A	1
			13 019	0.282	0.7879				A	1
			13 274	0.420	1.229				A	1
			13 305	0.388	0.808				C ⁺	1
			13 385	0.376	1.013				A	1
			13 449	0.43	1.242				A	1
			14 074	0.537	1.4693				A	1



Obr. 24: Referenční emisní čára Hg-Ar výbojky.

2.5.3. Stanovení platnosti LTE

Užitím výše vypočtených hodnot teploty a elektronové hustoty plazmatu je nutné ověřit platnost LTE v plazmatu pomocí rovnice (1.5) z kap. 1.1.2. Jako hodnota $(E_1 - E_0)$ byla užita energie prvního excitovaného stavu Fe [34, 54]:

$$E_1(Fe) = 0,0515 \text{ eV}, \quad (2.15)$$

Pro přehlednost uvedu podmínku LTE, která bude použita v následujících výpočtech:

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} T_e^{1/2} E_1(Fe). \quad (2.16)$$

SP LIBS ($E_s = 9,7 \text{ mJ}$)

$$9,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} > 1,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}. \quad (2.17)$$

můžeme tedy tvrdit, že podmínka platnosti LTE je splněna.

SP LIBS ($E_s = 22,8 \text{ mJ}$)

$$1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} > 2,0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.18)$$

můžeme tedy tvrdit, že podmínka platnosti LTE je splněna.

SP LIBS ($E_s = 175 \text{ mJ}$)

$$1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} > 2,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.19)$$

můžeme tedy tvrdit, že podmínka platnosti LTE je splněna.

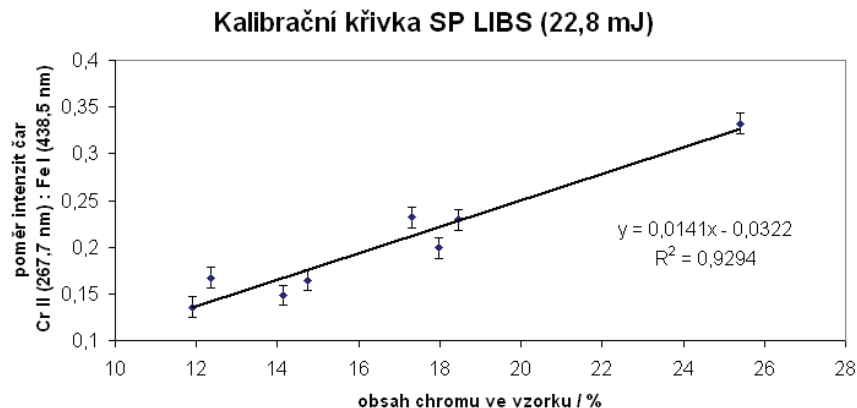
DP LIBS

$$9,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} > 2,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.20)$$

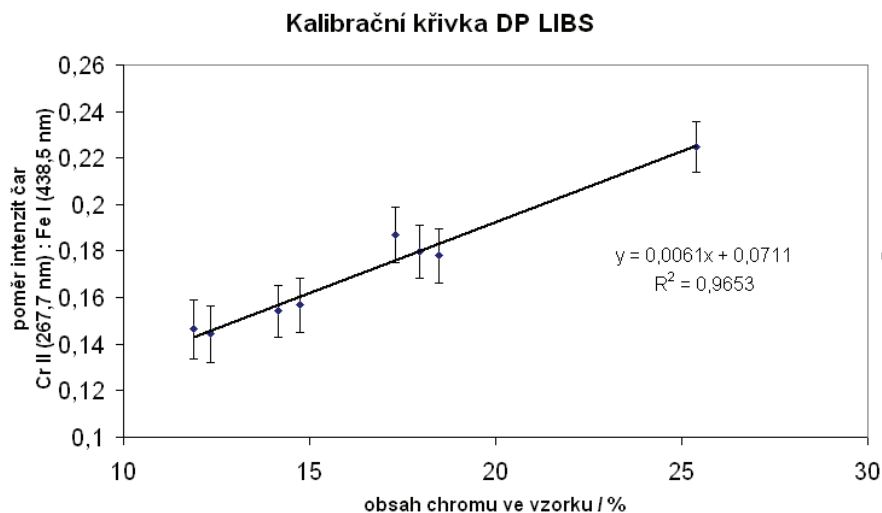
můžeme tedy tvrdit, že podmínka platnosti LTE je splněna.

2.5.4. Vykreslení kalibračních křivek

Při určování kalibračních křivek byl dodržen teoretický postup z odstavce 1.4.2. a [4, 39, 41]. V obou případech byl vyřazen z výpočtů ocelový standard C7, jelikož na něm naměřené hodnoty se silně lišily od ostatních ocelových standardů.



Obr. 25: Kalibrační křivka SP LIBS pro energii ablatujícího laseru $E_S = 22,8 \text{ mJ}$.



Obr. 26: Kalibrační křivka DP LIBS.

Porovnáním obrázků 24 a 25 zjistíme, že metodou DP LIBS, jsme schopni naměřit obsah chromu ve vzorku oceli s vyšší spolehlivostí než metodou SP LIBS. Srovnáním obou kalibračních křivek, zjistíme, že poměr intenzit je nižší pro metodu DP LIBS. Můžeme poznamenat, že intenzita emisní čáry Cr II (267,7 nm) je vyšší ve spektru plazmatu metodou DP LIBS a že metoda DP LIBS má vyšší citlivost v detekci chromu v oceli než metoda SP LIBS.

Závěr

LIBS je spektroskopická metoda sloužící pro analýzu složení materiálů, která má několik modifikací. Základní metoda SP LIBS nemá dostatečně nízké detekční limity a plošné rozlišení, které je důležitým parametrem v mapování, je rovněž nedostačující. Jedním z rozšíření metody SP LIBS je metoda LIBS+LIFS, která výrazně snižuje detekční limity, celé spektroskopické aparatury. Remote LIBS se používá pro analýzu vzdálených vzorků.

Metoda DP LIBS využívá dvou nanosekundových vysokovýkonných laserových pulzů, z nichž jeden slouží pro ablaci materiálu a druhý pro následnou excitaci plazmatu. DP LIBS má oproti SP LIBS nižší detekční limity, ale především má menší ablační kráter, viz obr. 11. Můžeme mluvit o kvazinedestruktivě DP LIBS, což se projevuje v lepším plošném rozlišení. Je vhodné používat metodu DP LIBS pro mapování, určování plošného rozložení prvku ve vzorku. Celou sestavu DP LIBS jsme nejprve optimalizovali a ztotožnili oba laserové svazky, jelikož v našich laboratorních podmínkách užíváme ortogonální geometrie.

Kvantitativní srovnání SP LIBS a DP LIBS bylo provedeno na ocelových standardech, kdy jsme se řídili především intenzitou emisní čáry Cr II 267,7 nm. Velikost intenzity zvolené emisní čáry závisí na energiích jednotlivých laserových pulzů, na zpoždění mezi jednotlivými pulzy a CCD kamerou a na době expozice kamery.

Plazma DP LIBS je ovlivněno kvalitou plazmatu SP LIBS, ze kterého vzniká. Plazma SP LIBS je málo intenzivní a jeho spektrum je silně zašuměné, proto nesmíme volit příliš nízkou hodnotu energie ablatujícího laseru. Na druhou stranu musíme volit určitý kompromis, aby nedocházelo k ablaci příliš velkého množství materiálu a tím se nesnížilo plošné rozlišení spektroskopické metody. Navíc spektrum DP LIBS má oproti spektru SP LIBS lepší poměr signál-šum.

Byly určeny elektronové hustoty SP LIBS a DP LIBS plazmatu, které jsou závislé na množství ablatovaného materiálu. S rostoucí energií roste velikost ablačního kráteru a také elektronová hustota plazmatu. Bylo vypočteno, že elektronová hustota DP LIBS plazmatu má v rámci nejistoty stejnou hodnotu jako elektronová hustota SP LIBS ($E_S = 9,7$ mJ), což je také zřejmé z velikostí ablačních kráterů těchto metod.

Z měření ocelových standardů byla určena teplota plazmatu DP LIBS a také teploty plazmatu pro jednotlivé energie ablačních laserů SP LIBS. Bylo zjištěno, že teplota plazmatu SP LIBS roste spolu se zvyšující se energií ablačních laserů. Teplota plazmatu DP LIBS je vyšší než teplota plazmatu SP LIBS ($E_S = 9,7$ mJ), proto je spektrum DP LIBS plazmatu intenzivnější.

Porovnáním kalibračních křivek metod DP LIBS a SP LIBS ($E_S = 22,8$ mJ) naznáme, že intenzita emisní čáry Cr II (267,7 nm) je vyšší ve spektru plazmatu metody DP LIBS a že metoda DP LIBS má vyšší citlivost v detekci chromu v oceli než metoda SP LIBS.

Shrneme-li výše zmíněné výsledky měření, potom můžeme tvrdit, že metoda DP LIBS dosahuje lepších detekčních limitů než metoda SP LIBS ($E_S = 22,8$ mJ). Navíc u metody DP LIBS dojde k ablatování menšího množství materiálu, což potvrzuje kvazinedestruktivitu metody, tudíž je metoda DP LIBS vhodná při mapování změny procentuálního zastoupení prvku ve vzorku. DP LIBS metodu je vhodné používat při analýze biologických vzorků nebo vzorků vzácných (např. archeologické nálezy).

V dalších laboratorních experimentech máme v plánu zlepšit celou optimalizaci laserové sestavy, abychom mohli detekovat méně zastoupené prvky ve vzorcích (např. Si v ocelových standardech) a tedy i snížit detekční limity. Použité druhé harmonické vlnové délky laserových pulzů budou v budoucnu nahrazeny čtvrtou harmonickou vlnovou délkou ablatujícího laseru respektive základní vlnovou délkou laseru dopujícího plazma. Touto modifikací si slibujeme zlepšení detekčních limitů a plošného rozlišení.

Literatura

- [1] GRIEM, H. R.: *Plasma spectroscopy*. McGraw-Hill, New York 1964.
- [2] LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: *Plasma diagnostics*. North-Holland. Amsterdam 1968.
- [3] GRIEM, H. R.: *Plasma physics (Methods of experimental physics, Vol. 9)*. Academic press, New York 1970.
- [4] SAMEK, O., LIŠKA, M., KAISER, J., MORRIS, G.: *Využití laserových ablací pro materiálovou analýzu: integrace LIBS a LIFS*. JMO 4/98, s. 123 - 129.
- [5] MIZIOLEK, A. W., PALLESCHI, V., SCHECHTER, I.: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge 2006.
- [6] DE GIACOMO, A. et al.: *Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008), s. 805 - 816.
- [7] CAPITELLI, M. et al.: *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*. Spectrochimica Acta Part B 59 (2004), s. 271 - 289.
- [8] NOVOTNÝ, K. a kolektiv: *Double pulse laser ablation and plasma: time resolved spectral measurements*. Chem. Listy 102 (2008), s. 1399 - 1402.
- [9] AGUILERA, J. A., ARAGÓN, C.: *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements*. Spectrochimica Acta Part B 59 (2004), s. 1861 - 1876.
- [10] ARAGÓN, C., AGUILERA, J. A.: *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008), s. 893 - 916.
- [11] DE GIACOMO, A.: *Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B 58 (2003), s. 71 - 83.
- [12] DE GIACOMO, A. et al.: *Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites*. Spectrochimica Acta Part B 62 (2007), s. 1606 - 1611.
- [13] NOLL, R. et al.: *Laser-induced breakdown spectroscopy - From research to industry, new frontiers for process control*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008), s. 1159 - 1166.
- [14] CREMERS, D. A., RADZIEMSKI, L. J.: *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Wiley, New York 2006.
- [15] AGUILERA, J. A., ARAGÓN, C.: *Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part II: Effect of the focusing distance and the pulse energy*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008), s. 793 - 799.
- [16] CAPITELLI, M., CAPITELLI, F., ELETSKII, A.: *Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta Part B 55(2000), s. 559 - 574.
- [17] YALCIN, S. et al.: *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Appl. Phys. B 68 (1999), s. 121 - 130.
- [18] AGUILERA, J. A., ARAGÓN, C.: *Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta Part B 62 (2008), s. 378 - 385.
- [19] BENGOCHEA, J., ARAGÓN, C., AGUILERA, J. A.: *Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters*. Spectrochimica Acta Part B 61 (2006), s. 69 - 80.

- [20] BENGOCHEA, J., ARAGÓN, C., AGUILERA, J. A.: *Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma*. Spectrochimica Acta Part B 60 (2005), s. 897 - 904.
- [21] ARAGÓN, C., BENGOCHEA, J., AGUILERA, J. A.: *Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta Part B 56 (2001), s. 619 - 628.
- [22] AGUILERA, J. A., BENGOCHEA, J., ARAGÓN, C.: *Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma*. Spectrochimica Acta Part B 58 (2003), s. 619 - 628.
- [23] AGUILERA, J. A., ARAGÓN, C.: *Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008), s. 784 - 792.
- [24] ARAGÓN, C., PEÑALBA, F., AGUILERA, J. A.: *Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma*. Spectrochimica Acta Part B 60 (2005), s. 879 - 887.
- [25] AGUILERA, J. A., ARAGÓN, C.: *Apparent excitation temperature in laser-induced plasmas*. Journal of Physics: Conference Series 59 (2007), s. 210 - 217.
- [26] *Technické vybavení* [databáze online]. Brno: Ústav fyzikálního inženýrství, FSI VUT, 2010-2-23 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://physics.fme.vutbr.cz/LIBS/index.php/cs/laborato/technicke-vybaveni>>.
- [27] SATTMANN, R., STURM, V., NOLL, R.: *Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using Q-switch Nd:YAG laser pulses*. J. Phys. D: Appl. Phys. 28 (1995), s. 2181 - 2187.
- [28] ZENG, X. et al.: *Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity*. Spectrochimica Acta Part B 58 (2003), s. 867 - 877.
- [29] MOLINARI, V. G. et al.: *Quantum degeneracy corrections to plasma line emission and to Saha equation*. Physics Letters A 316 (2003), s. 247 - 251.
- [30] BORGIA, I. et al.: *Self-calibrated quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy: application to pigment analysis*. J. Cult. Heritage 1 (2000), s. 281 - 286.
- [31] GORNUSHKIN, I. B. et al.: *Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma*. Spectrochimica Acta Part B 54 (1999), s. 1207 - 1217.
- [32] GRIEM, H. R.: *Stark broadening calculations*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Volume 4 (1964), s. 669.
- [33] *Kurucz Atomic Linelist* [databáze online]. Cambridge (Massachusetts, USA): Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, 2001-8-9 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>>.
- [34] *NIST Atomic spectra database* [databáze online]. Gaithersburg (Maryland, USA): The National Institute of Standards and Technology, 2008-12-29 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://www.nist.gov/phylab/data/asd.cfm>>.
- [35] BABUSHOK, V. I. et al.: *Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement*. Spectrochimica Acta Part B 61 (2006), s. 999 - 1014.
- [36] BENEDETTI, P. A. et al.: *Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration*. Spectrochimica Acta Part B 60 (2005), s. 1392 - 1401.

- [37] *Analytical Capabilities of LIBS* [databáze online]. Skipton (North Yorkshire, UK): Applied Photonics Ltd., 2004 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <http://www.appliedphotonics.co.uk/Libs/capabilities_libs.htm>.
- [38] TELLE, H. H. et al.: *Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser/induced breakdown spectroscopy and laser/induced fluorescence spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B 56 (2001), s. 947 - 960.
- [39] DAVIES, C.M. et al.: *Quantitative analysis using remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. Spectrochimica Acta Part B 50 (1995), s. 1059 - 1075.
- [40] NOVOTNÝ, J.: *Návrh systému pro automatické nastavení vzorku do ohniskové vzdálenosti objektivu v sestavě laserové spektroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 45 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.
- [41] THORNE, A. P.: *Spectrophysics*. Chapman and Hall. London 1988.
- [42] EICHLER, S., KRAUSE-REHBERG, R.: *Comparison of experimental and theoretical Doppler broadening line-shape parameters*. Applied Surface Science 149 (1999), s. 227 - 233
- [43] *Laser Solar LQ529A* [databáze online]. Minsk (Belarus): SOLAR laser systems, 2005 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://www.solarls.eu/lq.html>>.
- [44] *Laser Quantel Brilliant b* [databáze online]. Les Ulis (France): Quantel, 2008 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://www.quantel-laser.com/industrial-scientific-lasers/uk/produit-3-brilliant-b.html>>.
- [45] *ICCD Andor iStar* [databáze online]. Belfast (Northern Ireland): Andor Technology plc., 2010 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <http://www.andor.com/scientific_cameras/istar/models/default.aspx?iProductCodeID=44>.
- [45] *Spektrograf Mechelle ME5000* [databáze online]. Belfast (Northern Ireland): Andor Technology plc., 2010 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://www.andor.com/spectrographs/mechelle/>>.
- [47] *Vakuová komora Tescan LM* [databáze online]. Brno: Tescan s.r.o., 2010 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <http://www.tescan.com/products.php?id_menu=22>.
- [48] *Delay generátor Stanford DG 535* [databáze online]. Sunnyvale (California USA): Stanford Research Systems, 2010 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://www.thinksrs.com/products/DG535.htm>>.
- [49] GAUTIER, C. et al.: *Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry*. Spectrochimica Acta Part B 60 (2005), s. 265 - 276.
- [50] CRISTOFORETTI, G. et al: *Effect of target composition on the emission enhancement observed in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008), s. 312 - 323.
- [51] YUBERO, C. et al: *Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure*. Spectrochimica Acta Part B 62 (2007), s. 169 - 176.
- [52] KOECHNER, W., BASS, M.: *Solid-State Lasers*. Springer-Verlag New York, Inc. New York 2003.
- [53] KONJEVIĆ, N., LESAGE, A., FUHR, J. R., WIESE, W. L.: *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 31, No. 3 (2002), s. 870 - 973.
- [54] *Fyzikální vlastnosti prvků periodické tabulky* [databáze online]. Sheffield (UK): The University of Sheffield and WebElements Ltd., 2010 [citováno 2010-5-17]. Dostupné z URL <<http://webelements.com/>>.

Dodatek A: seznam obrázků a tabulek

Obr. 1:	Časový vývoj závislosti intenzity specifického záření vyzařovaného SP LIBS plazmatem. Naměřené v našich laboratorních podmínkách.	10
Obr. 2:	Časový vývoj závislosti intenzity specifického záření vyzařovaného DP LIBS plazmatem. Naměřené v našich laboratorních podmínkách.	10
Obr. 3:	Zobrazení sestavy pro SP a LIBS+LIFS.	11
Obr. 4:	a) spektrum naměřené při SP LIBS analýze ocelového vzorku, b) spektrum naměřené při LIBS + LIFS analýze, kdy laser Solar CARAT byl naladěn na rezonanci s vyznačenými přechody chromu, [39].	11
Obr. 5:	Schéma zapojení Remote LIBS aparatury v naší laboratoři.	11
Obr. 6:	Hodnoty parametrů plazmatu získané pro různé zpoždění mezi pulzy a různé poměry energií [36]: a) závislost hustoty elektronů na čase, b) závislost vývoje teploty plazmatu na čase.	14
Obr. 7:	Excitační teplota oblasti maximální hustoty částic v plazmatu v závislosti na čase, kde prázdné body ukazují teplotní závislost centra plazmatu na čase a plné body ukazují závislost vzdálenosti centra plazmatu od povrchu vzorku na čase [6].	14
Obr. 8:	Mapy vývoje hustot částic SP LIBS a DP LIBS plazmatu za různých časů.	15
Obr. 9:	Časový vývoj SP a DP plazmatu [13].	15
Obr. 10:	Srovnání naměřených spekter emisních čar pomocí metod SP LIBS (pravá stupnice intenzity) a DP LIBS (levá stupnice intenzity) [8].	16
Obr. 11:	a) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 9,7 mJ při DP LIBS na vzorek C5, b) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 9,7 mJ při SP LIBS na vzorek C5, c) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 175 mJ při SP LIBS na vzorek C5, d) Kráter vzniklý dopadem fokusovaného svazku ablatujícího laseru o energii 22,8 mJ při SP LIBS na vzorek C5.	18
Obr. 12:	Srovnání naměřených spekter SP LIBS (9,7 mJ a 22,8 mJ) a DP LIBS.	19
Obr. 13:	Spektrum SP LIBS pro energii laseru 175 mJ.	20
Obr. 14:	Sahův – Boltzmannův graf [10].	23
Obr. 15:	Kalibrační křivka pro obsah Cr v oceli [4].	24
Obr. 16:	Zobrazení sestavy pro SP a DP LIBS. Solar CARAT je označen pouze pro úplnost, ale není používán při SP / DP LIBS analýze.	25
Obr. 17:	Intenzita vybrané emisní čáry při změně poměru energií obou laserů a při změně zpoždění mezi pulzy [36]: a) emisní čára Al I (305 nm), b) emisní čára Al II (281,6 nm).	28
Obr. 18:	Závislost intenzity emisní čáry Cr II (267,7 nm) na energii dopujícího laseru. Legenda označuje zpoždění mezi jednotlivými lasery v mikrosekundách.	28
Obr. 19:	Závislost intenzity emisní čáry Cr II (267,7 nm) na zpoždění expozice CCD kamery.	28
Obr. 20:	Boltzmannův graf pro určení teploty SP LIBS plazmatu (9,7 mJ).	32
Obr. 21:	Boltzmannův graf pro určení teploty SP LIBS plazmatu (22,8 mJ).	32
Obr. 22:	Boltzmannův graf pro určení teploty SP LIBS plazmatu (175 mJ).	33
Obr. 23:	Boltzmannův graf pro určení teploty DP LIBS plazmatu.	33

Obr. 24: Referenční emisní čára Hg-Ar výbojky.	37
Obr. 25: Kalibrační křivka SP LIBS pro energii ablatujícího laseru 22,8 mJ.	39
Obr. 26: Kalibrační křivka DP LIBS.	39
Tab. 1: Velikost kráteru v závislosti na energii oblačního laseru.	17
Tab. 2: hodnoty vlnových délek generovaných Nd:YAG laserem [52].	25
Tab. 3: Ocelové standardy.	29
Tab. 4: Spektrální čáry použité pro výpočty teploty SP a DP LIBS [9].	31
Tab. 5: Hodnoty Starkova rozšíření w pro atomární emisní čáru Fe I 583,34nm [53].	36

Dodatek B: seznam použitých značek

E_j	energie vyššího excitovaného stavu
E_i	energie nižšího excitovaného stavu
h	Planckova konstanta
f	frekvence elmg. Záření
N	celkový počet částic
n_i	počet částic příslušejících i-té energetické hladině
k	Boltzmannova konstanta
T	teplota plazmatu
g_i	koeficient degenerace
P_i	pravděpodobnost výskytu částice v i-té hladině
$U(T)$	statistická suma neboli partiční funkce
N_e	hustota elektronů
T_e	teplota elektronů
c_X	koncentrace zkoumaného prvku X ve vzorku
N_X	počet atomů prvku X v plazmatu
N_X^*	počet atomů prvku X v excitovaném stavu
J	celková intenzita od spektrálních čar
Q	část celkové intenzity vstupující do spektroskopu
I_X	intenzita spektrální čáry prvku X na určité vlnové délce
S_X	intenzita signálu registrovaného na detektoru spektroskopu
\bar{a}	průměr ablačního kráteru
Δa	nejistota průměru ablačního kráteru
I_{ji}	intenzita emisní čáry
c	rychlost světla
A_{ji}	pravděpodobnost přechodu atomu z vyšší energetické hladiny
λ	charakteristická vlnová délka
$\Delta\lambda_{FWHM}$	odnotu plné šířky v polovině maxima (FWHM)
w	parametr elektronových srážek
α	parametr iontového rozšíření
y, x	proměnné Boltzmannovy rovnice
A, B	parametr Boltzmannovy rovnice
E_S	energie ablatujícího laseru
E_B	energie dopujícího laseru
Δ	zpoždění mezi laserovými pulzy
Δ_{ccd}	zpoždění expozice ccd kamery
w_{ccd}	délka expozice
w_{exp}	experimentálně naměřená hodnota rozšíření spektrální čáry
w_{inst}	rozšíření retenční čáry Hg-Ar výbojky